DIE NATURWISSENSCHAFTEN

31. Jahrgang | 8. Oktober 1943 | Heft 41/42

Eigenschaften und Auswirkungen aktiver fester Stoffe und Oberflächenchemie[1]).

Von R. FRICKE, Stuttgart.

1. Ein chemisch einheitlicher fester Stoff ist im klassischen Sinne durch seine chemische Zusammensetzung und seine Kristallstruktur exakt definiert. Die in der Literatur angegebenen Stoffkonstanten, wie Dichte, Schmelzpunkt, spezifische Wärme, Bildungswärme usw., gehen von der Voraussetzung aus, daß man es mit derart definierten Stoffen zu tun hat. Diese Voraussetzung gilt ganz exakt aber nur dann, wenn ideal gebaute Kristalle genügender Größe vorliegen, in denen nur die thermisch bedingten und gleichgewichtsmäßig festgelegten Störzustände[2]) vorkommen.

Die bei Kristallen weitverbreitete „Mosaikstruktur"[3]), d. h. die durch eine Reihe von Beobachtungen sichergestellte Aufteilung der Kristalle in ein wenig gegeneinander verwackelte „Gitterblöckchen" von je nach Kristallart etwa 10^{-3} bis 10^{-5} cm Durchmesser (die meisten Untersuchungen deuten auf eine Größe von $\sim 10^{-4}$ cm) bedingt bereits bei gewissen Eigenschaften starke Abweichungen vom idealen Verhalten, und zwar insbesondere bei der Streuung von Röntgenstrahlen und bei der Festigkeit[4]). Andere Eigenschaften der Kristalle dagegen, wie z. B. der Wärmeinhalt, anscheinend auch Diffusion und Leitfähigkeit, werden durch die gewöhnliche Mosaikstruktur praktisch überhaupt nicht oder jedenfalls viel weniger beeinflußt[5]).

2. Vollständig anders aber werden die Verhältnisse, wenn die betreffenden Stoffe in stärkeren Aufteilungsgraden bzw. mit stark vergrößerter Oberfläche oder aber in Zuständen vorliegen, in denen der Kristallbau mit wesentlich stärkeren Störungen behaftet ist, als im normalen Kristall. Hier finden sich neben starken Erhöhungen des Wärmeinhaltes[6]), des Gehaltes an freier Energie[7]) und der Reaktionsbereitschaft[8]) mehr oder weniger große Änderungen vieler physikalischer Eigenschaften, ja sogar der Spezifität des chemischen Verhaltens[1]).

Derartige Zustände sind nun aber durchaus nichts Seltenes. Sehr viele aus Lösung, aus der Gasphase oder durch Reaktion im festen Zustande gewonnene Festkörper sind „aktiv", d. h. von großer Oberflächenentwicklung oder, bzw. dazu noch, mit Störungen des Gitterbaues behaftet, wenn nicht sogar flüssigkeitsähnlich amorph[2]). Technik und Wissenschaft stellen aktive Stoffe bewußt für die verschiedensten Zwecke her, nämlich als Mineralfarben, Adsorptionsmittel, Katalysatoren („Kontakt"-Stoffe) und überall da, wo besonders reaktionsfähige feste Stoffe erwünscht sind[3]). Alle hierhin gehörigen Sondergebiete sind in lebhafter Entwicklung begriffen.

3. Um in die praktisch vorliegenden Verhältnisse einen ersten Einblick zu geben, bringen wir zunächst Tabelle 1[4]). In dieser sind für verschiedene aktive Oxyde und Metalle sowie für ein Hydroxyd und ein Sulfid die maximalen Erhöhungen des molekularen bzw. atomaren Wärmeinhaltes gegenüber dem Normalzustand wiedergegeben, welche an derartigen Präparaten direkt kalorimetrisch an Hand der Lösungswärmen erfaßt werden konnten. Man erkennt schnell, daß es sich hier zum Teil um recht große Erhöhungen des Wärmeinhaltes handelt.

Die Darstellungsarten der aktiven Präparate sind in der 2. Vertikalen von Tabelle 1 kurz charakterisiert. Als wichtigstes allgemeines Prinzip kann hier gelten, daß die Präparate um so aktiver werden, bei je niedrigerer Temperatur und je schneller die Darstellung vor sich ging, wobei kristallisationsstörende Fremdsubstanzen günstig wirken.

In der vorletzten Vertikalen der Tabelle ist jeweils das angegeben, was röntgenographisch als Ursache der Erhöhung des Wärmeinhaltes der aktiven Stoffe gefunden und gemessen wurde. Die Oberflächenentwicklung wurde dabei auf dem Weg über die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung erschlossen[4]).

Einen Überblick über die verschiedenen, bisher der röntgenographischen Erkennung und Messung

---

[1]) 60. Mitteilung über aktive Stoffe. Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.

[2]) W. SCHOTTKY u. C. WAGNER, Z. physik. Chem. B 11, 163 (1930).

[3]) P. P. EWALD, Handbuch der Physik, 2. Aufl. 23, 2.

[4]) A. SMEKAL, Z. techn. Physik 8, 561 (1927).

[5]) W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden 1937.

[6]) Zusammenfassung bei R. FRICKE, Angew. Chem. 51, 863 (1938).

[7]) M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1939. — R. FRICKE u. G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. 48, 87 (1942). — R. FRICKE, K. WALTER u. W. LOHRER, Z. Elektrochem. 47, 487 (1941).

[8]) J. A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig: J. A. Barth 1938.

[1]) Zusammenfassung bei R. FRICKE, Kolloid-Z. 96, 211 (1941).

[2]) R. GLOCKER u. H. HENDUS, Z. Elektrochem. 48, 327 (1942).

[3]) J. A. HEDVALL, l. c.

[4]) Vgl. hierzu auch den Beitrag von R. FRICKE zu Bd. 4 des von G. M. SCHWAB herausgegebenen Handbuches der Katalyse. Berlin: Springer (im Druck).

Tabelle 1.

Stoffart (Kristallart)	Darstellung	Maximale Erhöhung des Wärmeinhaltes gegenüber inaktivem Material pro Mol (bei Metallen pro Grammatom)	Röntgenographisch festgestellte Gründe der Erhöhungen des Wärmeinhaltes	Literaturstelle
		1. Oxyde.		
α-Fe_2O_3	Entwässerung von α-FeOOH	4,75 kcal (bei 32°)	Unregelmäßige Gitterstörungen und Oberflächenentwicklung (letzteres rel. schwach)	1
α-Fe_2O_3	Entwässerung von amorphem Fe(III)-Oxydhydrat	13,0 kcal (bei 32°)	Beimengung von röntgenamorphem Material, unregelmäßige Gitterstörungen und große Oberflächenentwicklung	2
γ-Fe_2O_3	Entwässerung von γ-FeOOH	9,15 kcal (bei 20°)	Sehr starke Oberflächenentwicklung	3
γ-Al_2O_3	Entwässerung von Böhmit	3,85 kcal (bei 45°)	Starke Oberflächenentwicklung	4
ZnO	Entwässerung von ε-$Zn(OH)_2$	1,3 kcal (bei 18°)	Vornehmlich unregelmäßige Gitterstörungen	5
ZnO	Entwässerung verschiedener Zinkhydroxydmodifikationen und direkte Fällung	1,0 kcal (bei 18°)	Vornehmlich unregelmäßige Gitterstörungen	6
BeO	Entwässerung von α-$Be(OH)_2$	1,4 kcal (bei 30°)	Unregelmäßige Gitterstörungen und Oberflächenentwicklung	7
MgO	Entwässerung von krist. $Mg(OH)_2$	2,7 kcal (bei 18°)	In erster Linie Gitterdehnung, in zweiter Linie unregelmäßige Gitterstörungen und Oberflächenentwicklung	8
CuO	Durch direkte Fällung aus Lösung bei 35°	1,45 kcal (bei 20°)	Starke Oberflächenentwicklung und Beimengung von röntgenamorphem Material	9
CdO	Entwässerung von $Cd(OH)_2$	0,56 kcal (bei 45°)	Starke Oberflächenentwicklung	10
		2. Hydroxyde.		
$Mg(OH_2)$	Hydratation von aktivem MgO	0,85 kcal (bei 18°)	In erster Linie Oberflächenentwicklung, in zweiter unregelmäßige Verschiebung der Schichtebenen übereinander	11
		3. Sulfide.		
Sb_2S_3 (orange)	Fällung aus Lösung	7,5 kcal mehr als Grauspießglanz (bei 25°)	Röntgenamorphie und Oberflächenentwicklung	12
		4. Metalle.		
Gold	Reduktion aus Lösung bei Gegenwart von minimalen Mengen Schutzkolloid	1,1 kcal (bei 40°)	Starke Oberflächenentwicklung	13
Kupfer	Reduktion aus Lösung, Verpuffung von $Cu(N_3)_2$, Reduktion von Cu-Verbindungen mit H_2, zum Teil bei Gegenwart von Trägersubstanz	3,15 kcal (bei 40°)	Große Oberflächenentwicklung und unregelmäßige Gitterstörungen	14
Eisen	Reduktion von amorphem Fe(III)-oxydhydrat mit H_2	1,4 kcal (bei 80°)	In erster Linie unregelmäßige Gitterstörungen, in zweiter Linie Oberflächenentwicklung	15
Nickel	Reduktion von $Ni(OH)_2$ mit H_2	1,75 kcal (bei 40°)	Schwächere unregelmäßige Gitterstörungen und Beimengung von röntgenamorphem Material, Oberflächenentwicklung	16

1. R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40**, 630 (1934). — 2. R. FRICKE u. L. KLENK, Z. Elektrochem. **41**, 617 (1935). — 3. R. FRICKE u. W. ZERRWECK, Z. Elektrochem. **43**, 52 (1937). — 4. R. FRICKE, F. NIERMANN u. CH. FEICHTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2318 (1937). — 5. R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214**, 177 (1933). — 6. R. FRICKE u. K. MEYRING, Z. anorg. u. allg. Chem. **230**, 366 (1937). — 7. R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. physik. Chem. B **23**, 319 (1933). — 8. R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935). — 9. R. FRICKE, E. GWINNER u. CH. FEICHTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1744 (1938). — 10. R. FRICKE u. F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **46**, 46 (1940). — 11. R. FRICKE, R. SCHNABEL u. K. BECK, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936). — 12. R. FRICKE u. E. DÖNGES, Z. anorg. u. allg. Chem. **250**, 202 (1942). — 13. R. FRICKE u. F. R. MEYER, Z. physik. Chem. A **181**, 409 (1938). — 14. R. FRICKE u. F. R. MEYER, Z. physik. Chem. A **183**, 177 (1938). — 15. R. FRICKE, O. LOHRMANN u. W. WOLF, Z. physik. Chem. B **37**, 60 (1937); **39**, 476 (1938). — 16. R. FRICKE, W. SCHWECKENDIEK, Z. Elektrochem. **46**, 90 (1940).

zugänglichen Gitterstörungsarten, wie sie bei den Präparaten von Tabelle 1 vorkommen, bringt Tabelle 2[1]). In dieser stehen gleichzeitig die betreffenden röntgenographischen Kriterien.

Bezüglich näherer Einzelheiten zum Thema Gitterstörungen muß hier auf die Originalliteratur verwiesen werden[2]).

4. Die Erhöhungen der Wärmeinhalte müssen sich u. a. dahin auswirken, daß chemische Gleichgewichte, an denen die aktiven Stoffe teilnehmen,

[1]) Großenteils entnommen aus R. FRICKE, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941).

[2]) Zu Nr. 1—3 sowie 5 und 6 von Tabelle 2 findet sich eine Zusammenfassung mit Literaturangaben bei R. FRICKE, Z. Elektrochem. **46**, 491 u. 641 (1940). Zu Nr. 4 von Tabelle 2 vgl. R. GLOCKER u. H. HENDUS, Z. Elektrochem. **48**, 327 (1942) sowie H. HENDUS, Z. Physik **119**, 265 (1942). Bezüglich der praktischen Ausführung von Gitterstörungsmessungen vgl. auch O. KRATKY, Z. Elektrochem. **48**, 409 (1942).

Tabelle 2.

Art der Störung	Röntgenographisches Kriterium	Einige Bearbeiter des Gebietes
1. Veränderungen der Netzebenenabstände (Gitterdehnungen und Gitterschrumpfungen)	Veränderungen der Interferenzlage	H. SEEMANN, H. BOHLIN, R. GLOCKER, A. E. VAN ARKEL, R. GROSS, U. DEHLINGER, U. HOFMANN, W. BÜSSEM, R. FRICKE u. v. a.
2. Schwankungen der Netzebenenabstände: a) von Gitterblock zu Gitterblock („langperiodisch") b) innerhalb der einzelnen Kriställchen mit nahezu kosinusförmiger Periode, und zwar etwa einer halben Periode pro Kohärenzbereich („kurzperiodisch" bzw. einfache Verbiegungen)	Interferenzverbreiterung, die im Verhältnis zu einer Teilchengrößenverbreiterung bei niedrigen Ablenkungswinkeln sehr klein, bei sehr hohen Ablenkungswinkeln sehr groß ist	U. DEHLINGER, A. KOCHENDÖRFER
3. Vollkommen unregelmäßige („wärmeschwingungsähnliche") Gitterstörungen („aufgerauhte Netzebenen")	Verstärkter Abfall der integralen Röntgeninterferenzintensitäten von niedrigen nach höheren Ablenkungswinkeln hin. Sorgfältige Beachtung der Absorption und Extinktion wichtig!	J. HENGSTENBERG, H. MARK, R. FRICKE, G. W. BRINDLEY, F. W. SPIERS, R. BRILL, M. RENNINGER und deren Mitarbeiter
4. Vollkommene echte (flüssigkeitsähnliche) Amorphie	Flüssigkeitsinterferenzen, die sich mit streng monochromatischer Aufnahmetechnik erfassen und fourieranalytisch auswerten lassen	B. E. WARREN, R. GLOCKER, H. HENDUS
5. „Röntgenamorph" sich auswirkende Anteile, wie z. B. Anteile mit flüssigkeitsähnlicher Struktur, sehr kleine Kristallitdimensionen, einzelne bzw. sehr eng begrenzte abnorme Netzebenenabstände (evtl. oberste Netzebenenabstände der Oberflächen). Zum Teil zu letzterem gehören auch: Leerstellen und deren nächste Umgebung, nächste Umgebung von Fremdatomen oder Fremdeinschlüssen, Gitter„verhakungen" und „-versetzungen"	Gleichmäßige Verminderung aller Interferenzintensitäten. Vermehrung der diffusen Streustrahlung	R. GLOCKER, K. SCHÄFER, W. BÜSSEM, R. FRICKE und deren Mitarbeiter
6. Spezielle Störungen bei Schichtengittern:		H. ARNFELT, U. HOFMANN, W. FEITKNECHT, R. FRICKE und deren Mitarbeiter
a) geringe unregelmäßige Verschiebungen und Verdrehungen von sonst mit dem richtigen Gitterabstand übereinanderliegenden Einzelschichten oder Schichtpaketen	zu a): Basis und Prismeninterferenzen nicht oder wenig verbreitert, Pyramideninterferenzen verbreitert	
b) regelmäßige Zwischenlage von amorphem Material zwischen die Schichten	zu b): unregelmäßige starke Vergrößerungen der Identitätsperiode in Richtung der c-Achse	
c) Auflösung in ein unregelmäßiges Haufwerk von einzelnen Schichten	zu c): nur noch Prismeninterferenzen vorhanden, und zwar mit dem Charakter von Kreuzgitterinterferenzen und mit etwas verringerten Gitterkonstanten	

ohne sich stärker zu verändern, gegenüber den Gleichgewichten der betreffenden normalen Stoffe verschoben erscheinen. Dies konnte in einer ganzen Reihe von Arbeiten bestätigt werden.

Wohl die erste diesbezügliche Arbeit stammt von A. MITTASCH, welcher feststellte, daß das Gleichgewicht $Ni + 4\,CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4$ beim Übergang von Nickelblech zu Nickelstaub stark nach rechts verschoben wird[1]).

Entsprechende Beobachtungen machten R. SCHENCK und Mitarbeiter bei Oxydationsgleichgewichten des Eisens, als sie von kompaktem Eisen zu „Schwammeisen" übergingen[2]).

THIESSEN und SCHÜTZA konnten durch Reduktion von Goldoxyd mit Wasserstoff ein aktives Goldpräparat erhalten, welches noch bei 450° unter Sauerstoff chemisch leicht nachweisbare Mengen Goldoxyd zurückbildete, während normales Gold im Gleichgewicht mit Goldoxyd bei dieser Temperatur schon längst nicht mehr mit O_2 oxydabel ist[3]). Die Autoren fanden bei ihrem aktiven Gold röntgenographisch geringe Teilchengröße.

Weiterhin wurden beim Übergang zu aktiven Stoffen starke Gleichgewichtsverschiebungen gemessen in den Systemen Fe/Fe_3O_4 gegen H_2O/H_2[4]) und Ni/NiO bzw. $Ni + \gamma\text{-}Al_2O_3/NiAl_2O_4$ gegen CO_2/CO[5]). In diesen Fällen wurden die Bodenkörper röntgenographisch eingehend auf Gitterstörungen und Teilchengrößen untersucht.

Speziell bei den Oxydationsgleichgewichten des Nickels konnten die röntgenographisch gefundenen Oberflächenentwicklungen über die Oberflächenenergien der betreffenden festen Stoffe hinweg zu den Reaktionsaffinitäten in Beziehung gesetzt werden. Die auf die Oberflächenentwicklung entfallenden Affinitätsanteile[6]) waren so beträchtlich, daß man daraus schließen konnte, daß viele bisher aus dem Temperaturgang von Gleichgewichtskonstanten erschlossenen Bildungswärmen von Verbindungen fester Körper und von Mischkristallen stark gefälscht sind, weil die betreffenden festen Reaktionsteilnehmer zum Teil aktiv waren, ihr physikalischer Zustand aber nicht festgelegt wurde.

Die soeben besprochenen Gleichgewichtsverschiebungen sind in vielen Fällen praktisch von großer Bedeutung, da sie für die Beständigkeit oder Unbeständigkeit fester Phasen (Verbindungen) ausschlaggebend sein können. Zur Erläuterung bringen wir zunächst Tabelle 3.

Tabelle 3.

Zersetzungsdrucke von Hydroxyden

Art des kristallisierten Hydroxydes	Theoretischer Zersetzungsdruck in mm Hg bei 20° im Gleichgewicht mit		Literaturstellen
	aktivem Oxyd	inaktivem Oxyd	
β-$Be(OH)_2$	2,5	7,7	1
α-$Be(OH)_2$	11,0	126	1, 2
α-FeOOH	$3 \cdot 10^{-2}$	95	3
γ-FeOOH	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	150	4
$Mg(OH)_2$ (Brucit)	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	5
ε-$Zn(OH)_2$	2	19	6, 1
γ-$Zn(OH)_2$	3	27	6
β-$Zn(OH)_2$	3,5	32	6
$Cu(OH)_2$	21	280	7
$Cd(OH)_2$	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	8

1. R. FRICKE u. B. WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **205**, 127 (1942). — 2. R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. physik. Chem. B **23**, 319 (1933). — 3. R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40**, 630 (1934). — 4. R. FRICKE u. W. ZERRWECK, Z. Elektrochem. **43**, 52 (1937). — 5. R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935). — 6. R. FRICKE u. K. MEYRING, Z. anorg. u. allg. Chem. **230**, 357, 366 (1937). — R. FRICKE, P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214**, 177 (1933). — 7. R. FRICKE, E. GWINNER, CH. FEICHTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1744 (1938). — R. FRICKE u. R. DACHS, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 405 (1939). — 8. R. FRICKE u. F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **46**, 46 (1940).

In dieser sind die Zersetzungsdrucke einer Reihe von definierten kristallinen Hydroxyden bei 20° wiedergegeben, und zwar im Gleichgewicht einmal mit inaktivem und das andere Mal mit dem aktivsten in der betreffenden Untersuchungsreihe präparativ erfaßten Oxyd. Die Zersetzungsdrucke sind nach der NERNSTschen Näherungsgleichung aus den kalorimetrisch ermittelten Unterschieden im Wärmeinhalt der Hydroxyde und der zugehörigen Oxyde berechnet worden. Man erkennt sofort, daß die Stabilität der Hydroxyde im Gleichgewicht mit dem aktiven Oxyd großenteils ganz beträchtlich höher ist als im Gleichgewicht mit dem inaktiven Oxyd. Ja es sind eine Reihe von Fällen vorhanden, in denen das betreffende Hydroxyd im Gleichgewicht mit dem aktiven Oxyd unter „normal feuchter" Luft als stabil zu bezeichnen ist, während es im Gleichgewicht mit inaktivem Oxyd unter den gleichen Bedingungen vollkommen instabil ist. Da auch diese Hydroxyde [wie z. B. α-$Be(OH)_2$, α-FeOOH, γ-FeOOH, ε-$Zn(OH)_2$] präparativ leicht zu gewinnen und gut haltbar sind, so ist anzunehmen, daß bei der Zersetzung dieser Hydroxyde, insbesondere bei tieferen Temperaturen, aus den ersten Oxydkeimen sich zunächst nur sehr aktive Oxyde bilden, neben denen das betreffende Hydroxyd vollkommen stabil ist.

Dies konnte durch Beobachtung der Einstellung von Zersetzungsdrucken über verschieden weit ab-

[1]) A. MITTASCH, Z. physik. Chem. **40**, 39 (1902).

[2]) R. SCHENCK, TH. DINGMANN, P. H. KIRSCHT u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **182**, 97 (1929); s. a. R. SCHENCK u. F. KURZEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **220**, 97 (1934).

[3]) P. A. THIESSEN u. H. SCHÜTZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **243**, 32 (1939).

[4]) R. FRICKE, K. WALTER, W. LOHRER, Z. Elektrochem. **47**, 487 (1941).

[5]) R. FRICKE u. G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. **48**, 87 (1942).

[6]) Diese lassen sich nach Vorschlägen von C. WAGNER, Darmstadt (briefliche Mitteilung), noch wesentlich genauer überschauen, wenn man (z. B. elektronenmikroskopisch) die Form des Wachstums der Mikrokriställchen genau festgelegt hat.

gebauten Hydroxyden oftmals bestätigt werden: Stets wurden zuerst viel zu niedrige Zersetzungsdrucke erhalten, welche sich nur sehr langsam den „normalen" Drucken näherten[1]), und zwar auch dann, wenn gar nicht bei so sehr niedrigen Temperaturen gearbeitet und ein sehr kleiner Reaktionsraum verwandt wurde, der fast vollständig mit feinteiligem kristallinem Hydroxyd gefüllt war[2]).

Bei derartigen Abbauversuchen von Hydroxyden (Dehydratisierung), aber auch von Oxyden (Reduktion) oder von Sulfiden usw. unter dauernder Verfolgung der Drucke und Gleichgewichte in der Gasphase wurde oft festgestellt, daß in den aktiven Abbauprodukten ein Verteilungszustand der Aktivität vorliegt[3]). Dasselbe Ergebnis lieferte die Bestimmung der Lösungswärmen von durch chemische Reaktionen (fraktionierte Auflösung, Hydratation usw.) gewonnenen Fraktionen aktiver Oxyde[4]).

Weiter konnten aus Gasgleichgewichten über verschieden weit abreagierten Systemen im Verein mit röntgenographischen Teilchengrößenbestimmungen auch schon quantitative Schlüsse auf den Verteilungszustand der Kristallitgröße gezogen werden[5]).

5. Es ist hier notwendig, etwas darüber zu sagen, wie man sich chemische Gleichgewichte unter Mitwirkung aktiver Stoffe vorzustellen hat:

Das Wesen eines echten heterogenen Gleichgewichts ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Fortgang der betreffenden Reaktion die relativen Mengen der festen Phasen verändert werden, ohne daß eine Verschiebung der Gleichgewichtslage eintritt. Liegt, wie wohl bei den meisten aktiven Stoffen (vgl. oben), ein Verteilungszustand der Aktivität in einer festen Phase vor, so muß sich aber die Gleichgewichtslage mit fortschreitender Reaktion bzw. Veränderung der relativen Mengen der festen Phasen verschieben, und zwar werden dabei stets zuerst die aktivsten Anteile der betr. festen Phase reagieren, wie es auch tatsächlich beobachtet wurde. Man kann dann also eigentlich nur von differentialen Gleichgewichten sprechen, die etwa in Analogie zu dem konzentrationsabhängigen Dampfdruck von Lösungen zu setzen sind.

Diese Beschreibung reicht vollkommen aus, soweit es sich bei der betreffenden Reaktion um das Verschwinden von aktiver Phase handelt.

Daß die Neubildung und Vermehrung einer festen Phase auf Kosten einer anderen unter den betreffenden Reaktionsbedingungen zu aktiven Produkten führt, ist durch deren Darstellung, die unter den gleichen Bedingungen vor sich geht (Dehydratation, Reduktion usw.) unter Beweis gestellt. Es fragt sich nur, wie man sich diesen Vorgang vorzustellen hat.

Die vollkommene Neubildung einer festen Phase setzt die Bildung von Keimen dieser Phase voraus[1]). Keime sind zunächst wegen ihrer kleinen Dimensionen aktiv, d. h. von höherem Energieinhalt als die normale Phase[2]). Diese Aktivität müßte bei normalem Wachstum der Keime verschwinden. Ein normales Keimwachstum ist aber auf bzw. in einer anderen festen Phase (der Mutterphase) bei tieferen Temperaturen nicht möglich, wie zunächst die geringen Primärteilchengrößen vieler aktiver Stoffe zeigen. Dazu kommen noch mannigfache Störungen der Art des Kristallwachstums der neuen Phase durch die alte, welche Veränderungen des normalen Gitterbaues der neuen Phase zur Folge haben können, wie z. B. Änderungen und Schwankungen der normalen Netzebenenabstände, unregelmäßige Gitterstörungen usw.

Das Zustandekommen von Änderungen (meist Vergrößerungen) der Netzebenenabstände läßt sich oft verstehen als Folge eines geordneten Aufwachsens der neuen Kristalle auf den alten[3]).

In sehr vielen bisher untersuchten Fällen ist in Übereinstimmung hiermit für aktive Stoffe charakteristisch, daß sie noch Reste der festen Ausgangsphase oder sonstige Fremdsubstanz enthalten.

6. Es hat sich erwiesen, daß die aktiven Zustände fester Stoffe nicht nur für Adsorptionsmittel, Katalysatoren und für heterogene Gleichgewichte fester Stoffe mit Gasen und Flüssigkeiten ausschlaggebende Bedeutung besitzen, sondern auch für Reaktionen im festen Zustand.

J. A. HEDVALL und etwas später G. TAMMANN und Mitarbeiter haben bekanntlich als erste gezeigt und bewiesen, daß feste Stoffe unmittelbar miteinander chemisch reagieren können, ohne daß eine flüssige oder die gasförmige Phase dabei in beachtlichem Maße mitwirken[4]).

Dabei liegen die Temperaturen, bei denen die betreffenden Reaktionen zwischen pulverförmigen Substanzen mit einer für die experimentelle Beobachtung ausreichenden Schnelligkeit verlaufen, nicht einmal nahe unter den betreffenden Schmelzpunkten. Nach einer von TAMMANN gegebenen Faustregel kann man bei Oxyden und Salzen etwas oberhalb der Hälfte und bei Metallen sogar

[1]) Siehe die diesbezüglichen Ausführungen von G. F. HÜTTIG in „Hydroxyde und Oxydhydrate" von FRICKE u. HÜTTIG, Leipzig 1937, und die betreffenden Arbeiten von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern.

[2]) R. FRICKE u. H. SEVERIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **205**, 287 (1932).

[3]) Bezüglich der Hydroxyde vgl. G. F. HÜTTIG, l. c., bezüglich der Oxyde und Sulfide R. SCHENCK u. P. v. D. FORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **249**, 76 (1942) sowie zahlreiche vorhergehende Arbeiten von R. SCHENCK u. Mitarbeitern.

[4]) R. FRICKE u. H. PFAU, Kolloid-Z. **100**, 153 (1942).

[5]) R. FRICKE u. G. WEITBRECHT, l. c.

[1]) Direkt nachgewiesen für allotrope Hydroxydumwandlungen bei FRICKE u. K. MEYRING, Z. anorg. u. allg. Chem. **214**, 269 (1933).

[2]) Genaueres bei M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig 1939.

[3]) Vgl. z. B. W. BÜSSEM u. F. KÖBERICH, Z. physik. Chem. B **17**, 310 (1932). — R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935).

[4]) Literatur bei J. A. HEDVALL, l. c.

schon bei etwa einem Drittel der absoluten Schmelztemperatur mit einer meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit rechnen[1]).

Das neu erschlossene Arbeitsgebiet, welchem sich außer den Genannten vor allem W. JANDER, G. F. HÜTTIG und deren Schüler mit großem Erfolg widmeten[2]), erhielt bald eine exakte theoretische Fassung durch Arbeiten von J. FRENKEL, W. SCHOTTKY, W. JOST und vor allem C. WAGNER[3]). Die Theorie verband das Reaktionsvermögen fester Stoffe mit den Erscheinungen der Diffusion und Stromleitung im Inneren idealer Kristalle bzw. mit deren Temperaturabhängigkeit, indem bestimmte thermische Störungen (thermisch bedingte Fehlstellen) als die wesentliche Grundlage der Erscheinungen angenommen wurden. In einer ganzen Reihe von geeigneten und experimentell günstig gelagerten Fällen konnten C. WAGNER und W. JOST die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen beweisen, während die Zuverlässigkeit der Theorie in Richtung Stromleitung und Diffusion durch Arbeiten von C. TUBANDT, H. REINHOLD, K. FISCHBECK und W. SEITH erhärtet wurde.

Für den normalen Reaktionsumsatz ideal kristallisierter fester Stoffe miteinander sind demnach gut begründete theoretische Vorstellungen vorhanden. Weniger gilt dies für den technisch mindestens ebenso bedeutungsvollen Reaktionsumsatz aktiver fester Stoffe und außerdem für gewisse Oberflächenreaktionen, welche der eigentlichen Reaktion im festen Zustand vorausgehen.

7. J. A. HEDVALL wies als erster darauf hin, daß feste Stoffe während allotroper Umwandlungen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzen [Hedvall-Effekt[2, 1])].

Später konnte gezeigt werden, daß ganz allgemein aktive feste Stoffe leichter reagieren als inaktive[2]).

So reagierten CdO und Fe_2O_3 bei Verwendung aktiver Oxyde schon bei $\sim 650°$ miteinander unter Spinellbildung[4]), während beim Ausgehen von inaktiven („totgeglühten") Oxydpräparaten die Reaktion erst bei etwa 800° eintritt[5]).

An dieses Beispiel ließen sich noch viele andere anschließen[2]). Insbesondere J. A. HEDVALL bearbeitete immer wieder mit Erfolg die Aufgabe, Reaktionen im festen Zustande durch Aktivierung der Ausgangsmaterialien mit den verschiedensten Mitteln zu erleichtern bzw. zu ermöglichen[2]).

Bei solchen Versuchen zeigte sich auch, daß, in Analogie zur sonstigen Entstehung aktiver fester Stoffe (vgl. oben), die bei nicht zu hoher Temperatur aus festen Ausgangsstoffen sich bildenden Körper aktiv waren[1]). Die erst in wenigen Fällen durchgeführte eingehendere röntgenographische Untersuchung solcher Reaktionsgemische ergab, daß die Teilchengröße der neu entstandenen Phase sofort nach Erreichung der röntgenographischen Nachweisbarkeit schon auffallend groß war, daß aber unregelmäßige Gitterstörungen vorlagen[2]).

Die Kinetik der Entstehung dieser aktiven Produkte ist noch weitgehend ungeklärt.

8. Ähnlich liegt es mit den theoretischen Vorstellungen über gewisse interessante und bedeutungsvolle Erscheinungen, welche sich vor der eigentlichen Reaktion fest/fest, d. h. bereits bei noch tieferen Temperaturen abspielen und deren Auffindung und Erforschung vor allem an die Namen G. F. HÜTTIG[3]) einerseits und W. JANDER[4]) andererseits geknüpft sind.

Diese beiden Forscher fanden in zahlreichen Untersuchungen folgendes: Erhitzt man ein pulverförmiges Gemisch zweier miteinander reaktionsfähiger inaktiver Oxyde in Einzelportionen auf verschiedene Temperaturen, so machen sich schon vor dem Erreichen der eigentlichen Reaktionstemperatur interessante Veränderungen der Eigenschaften des Gemisches bemerklich, welche nach dem Wiederabkühlen nachweisbar sind. So wurde z. B. gefunden, daß die Sorptionsfähigkeit gegenüber Gasen und gelösten Stoffen sowie die Auflösungsgeschwindigkeit in geeigneten Lösungsmitteln mit steigender Vorerhitzungstemperatur zunächst anstieg, dann wieder abfiel und darauf vor Beginn der eigentlichen Reaktion wieder anstieg, um mit dieser Reaktion nochmals ein Maximum zu durchlaufen[5]).

Die beiden genannten Maxima wurden in einer ganzen Reihe von Fällen auch als Maxima der katalytischen Wirksamkeit bzw. als Minima der

[1]) G. TAMMANN, Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).

[2]) Literatur bei J. A. HEDVALL, l. c.

[3]) Literatur bei W. JOST, l. c.

[4]) W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **46**, 680 (1940). — R. FRICKE u. F. BLASCHKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **252**, 396 (1943).

[5]) E. POSNJAK, Amer. J. Sci. (5) **19**, 67 (1930). — H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **221**, 49 (1935). — Siehe auch A. E. VAN ARKEL, E. J. W. VERWEY u. M. G. VAN BRUGGEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **55**, 331 (1936).

[1]) J. A. HEDVALL, l. c. Vgl. dazu auch die neuesten Arbeiten von J. A. HEDVALL, W. JANDER sowie G. F. HÜTTIG und deren Mitarbeitern.

[2]) W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **239**, 95 (1938). — W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **239**, 418 (1938). — R. FRICKE u. W. DÜRR, Z. Elektrochem. **45**, 254 (1939). — R. FRICKE u. F. BLASCHKE, l. c.

[3]) Letzte Zusammenfassung G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **99**, 262 (1942).

[4]) Letzte Veröffentlichung: W. JANDER u. G. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **248**, 105 (1941).

WILHELM JANDER, welchem wir auf verschiedenen Gebieten der anorganischen Chemie, insbesondere aber auf dem Gebiete der Reaktionen im festen Zustand, wichtige Fortschritte verdanken, wurde auf der Höhe seiner Schaffenskraft am 2. VII. 1942 der Deutschen Wissenschaft durch eine tückische Krankheit im Alter von 44 Jahren entrissen. Die anorganisch-chemische Forschung verlor in ihm eines ihrer aktivsten Glieder und eine ihrer größten Hoffnungen, nachdem sie kurze Zeit vorher durch den Tod eines EDUARD ZINTL und eines FRIEDRICH WEIBKE schon zweier anderer höchst erfolgreicher junger Forscher beraubt worden war.

[5]) Vgl. z. B. W. JANDER u. G. LORENZ, l. c.

(scheinbaren) Aktivierungswärme wiedergefunden[1]), außerdem auch noch mit anderen Prüfmethoden.

Das Zustandekommen dieser Erscheinung, welche technisch für die Präparation von Adsorptionsmitteln und Katalysatoren große Bedeutung haben kann, erklären die Autoren etwa in folgender Weise[2]): Schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur beginnt eine gewisse „Abdeckung" der Oberfläche des einen Stoffes durch Moleküle (Atome) des anderen[3]), und zwar meist einseitig, evtl. auch wechselseitig. Bei weiterer Temperatursteigerung beginnen die adsorbierten Moleküle mit den Oberflächenmolekülen des „Adsorbens" zu reagieren. Die hierdurch zunächst bewirkte Unordnung und das Nebeneinander verschiedener Verbindungsarten auf der Oberfläche führen zu einer gesteigerten Oberflächenaktivität, die aber wieder kleiner wird, wenn nach einiger Zeit bzw. bei höherer Vorerhitzungstemperatur die Oberflächenreaktion ihrem Ende zugeht, so daß wieder chemisch und strukturell einheitliche Oberflächen vorliegen.

Erst nach weiterer Steigerung der Temperatur wird ein Gebiet erreicht, in dem die Diffusion im Inneren der festen Ausgangsphasen und des Reaktionsproduktes genügend groß ist, um einen Fortschritt der Reaktion nach der Tiefe hin, also im dreidimensionalen Raum, zu ermöglichen. Diese Reaktion führt zunächst wieder zu aktiven Produkten (vgl. oben), welche erst bei noch höheren Temperaturen inaktiv werden.

9. Der Erscheinungskomplex, welcher zur Entwicklung der soeben geschilderten Vorstellungen führte, zeigt wieder einmal eindringlich, welch große Bedeutung die Oberflächenerscheinungen im Bereich der aktiven festen Stoffe besitzen. Die „Chemie" der festen Oberflächen aber ist ein sehr sprödes Gebiet, welches trotz vieler Bemühungen der älteren und neueren Forschung erst in leetzter Zit beginnti sich so zu entwickeln, daß man eine nachhalf,ge Bereicherung unseres Wissens über Oberflächenreaktionen, heterogene Katalyse usw. erhoffen darf.

10. Schon die Grundfrage nach der Oberflächenenergie fester Stoffe schien lange Zeit einer einigermaßen exakten Beantwortung unzugänglich. Es ist das Verdienst von E. MADELUNG, M. BORN, M. VOLMER, W. KOSSEL und I. N. STRANSKI, die theoretischen Voraussetzungen geschaffen zu haben, welche eine recht genaue Ableitung der Oberflächenenergie fester Stoffe aus den Sublimationswärmen beim abs. Nullpunkt der Temperatur bzw. (bei polaren Kristallen) aus der Gitterenergie gestatten[4]). Die so für die Oberflächenenergien erhaltenen Zahlen (σ_0) gelten für den abs. Nullpunkt der Temperatur. Kürzlich gelang für den Fall einfach gebauter unpolarer fester Stoffe aber auch eine befriedigende Umrechnung dieser σ_0-Werte auf die freie und die gesamte Oberflächenenergie bei einer beliebigen Temperatur im Geltungsbereich des Gesetzes von DULONG und PETIT, und zwar nach der allgemeinen Gleichung[1]):

$$\sigma_T = \sigma_0 + n\sum\left(\frac{1}{2}h\nu_i - \frac{1}{2}h\nu_a\right) - Tnk\sum\ln\frac{\nu_i}{\nu_a} \quad (1)$$

Hierin bedeuten σ_T und σ_0 die freie Oberflächenenergie bei $T°$ bzw. o° abs., n die Zahl der Atome (Moleküle) pro Quadratzentimeter Oberfläche, ν_i und ν_a die Schwingungsfrequenzen der Atome im Inneren des Kristalles und in der Oberfläche, wobei ν_i gleich der „charakteristischen Frequenz" und ν_a richtungsabhängig ist, T die abs. Temperatur und k die BOLTZMANNsche Konstante.

Tabelle 4 bringt einige diesbezüglichen Resultate. In dieser bedeutet λ_0 die atomare Sublimationswärme bei o° abs., Θ die charakteristische Temperatur nach der DEBYEschen Theorie der spez. Wärme, σ_0 und $\sigma_{(298°)}$ die spezifische freie Oberflächenenergie bei o° und 298° abs. und $u_{\sigma(298°)}$ die Gesamtoberflächenenergie bei 298° abs. Die Nullpunktenergie[2]) ist bei Tabelle 4 nicht mit berücksichtigt[3]).

Man ersieht aus der Tabelle neben der auffallenden Größe der Oberflächenenergie der meisten

Tabelle 4.

Metall	λ_0 in kcal	Θ in Grad	Fläche	σ_0 erg/cm²	$u_{\sigma(298°)}$ erg/cm²	$\sigma_{(298°)}$ erg/cm²
Hexagonal dichteste Kugelpackung						
Mg	36,56	290	0001	735	746	711
Zn	31,39	200	0001	895	906	856
Cd	27,01	150	0001	616	623	583
Kubisch flächenzentriertes Gitter						
Al	67,58	390	100	1917	1935	1903
			111	1669	1687	1644
Ni	98,13	375	100	3679	3702	3660
			111	3207	3230	3172
Cu	81,73	315	100	2910	2929	2889
			111	2532	2551	2496
Ag	69,38	215	100	1933	1943	1919
			111	1682	1692	1649
Pt	124,69	225	100	3771	3782	3748
			111	3284	3295	3249
Au	90,74	170	100	2538	2546	2515
			111	2209	2217	2174
Pb	46,72	88	100	887	889	868
			111	772	775	746
Kubisch raumzentriertes Gitter						
Cr	89,44	485	100	3601	3635	3595
			110	2743	2768	2732
α-Fe	96,52	420	100	3961	3991	3941
			110	2996	3018	2982
W	202,90	288	100	6837	6855	6812
			110	5171	5183	5154

[1]) W. JANDER u. G. RIEHL, Z. anorg. u. allg. Chem. **246**, 81 (1941) und vorhergehende Arbeiten von W. JANDER sowie G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern.

[2]) G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **99**, 262 (1942).

[3]) Bezüglich der Beweglichkeit von Oberflächenmolekülen vgl. bei M. VOLMER, l. c.

[4]) Vgl. hierzu auch K. L. WOLF, Theoretische Chemie, Bd. 3 (1943).

[1]) R. FRICKE u. C. WAGNER, Z. physik. Chem. B **52**, 284 (1942). — Naturwiss. **30**, 544 (1942).

[2]) l. c., sowie M. VOLMER, l. c. S. 36.

[3]) Zu den hier und weiter unten gegebenen Resultaten wäre allerdings auch noch die Frage kritisch zu prüfen, wie weit die den Tatsachen ja sicher so nicht entsprechende Vorstellung zentraler Atomkräfte bei Metallkristallen die Rechnungsergebnisse beeinflußt.

Metalle, daß nicht nur von Metall zu Metall große Unterschiede der Oberflächenenergie auftreten, sondern auch beim gleichen Metall von Fläche zu Fläche. Weiter erkennt man, daß bei 25° u_{σ_T} und auch σ_T von σ_0 nicht sehr verschieden sind.

u_σ entspricht den beiden ersten Gliedern von Gl. (1). Man ersieht daraus, daß u_σ im Geltungsbereich des Gesetzes von DULONG und PETIT nach Gl. (1) konstant ist, während σ_T in diesem Gebiet linear mit steigender Temperatur abnimmt. (So ergibt sich z. B. bei 894° abs. für $\sigma_{(111)}$ des Cu bei Annahme eines gleichen n wie bei 298° abs. nach Gl. (1) 2389 erg).

Schließlich sei zu Tabelle 4 noch erwähnt, daß die dort angegebenen Zahlen für Oberflächenenergien am kubisch raumzentrierten Gitter (Cr, α-Fe, W) ungenauer sind als die für die beiden dichtesten Kugelpackungen angegebenen[1]).

Entsprechend der Berechnung von Oberflächenenergien aus der Sublimationswärme läßt sich auch der Energieinhalt aktiver Stellen auf der Oberfläche von Metallen und unpolaren Kristallen berechnen, wenn man eine definierte Vorstellung vom Bau der betreffenden aktiven Stellen hat[1]). Für die Umrechnung auf u_{σ_T} und σ_T gilt im Prinzip ebenfalls Gl. (1)[2]).

In Tabelle 5 bringen wir für einige aktive Stellen von Nickel und Kupfer den Gehalt an freier und gesamter „Oberflächenenergie" bzw. der Energie der „freien Bindungen", und zwar für *ein* gittermäßig richtig *auf* (100) bzw. (111) aufgesetztes Atom in kcal pro Grammatom. Diese Atome haben hier mit sehr großer Annäherung gleichzeitig die Bedeutung von Eckatomen des Oktaeders bzw. des Würfels.

Zum Vergleich sind die Energien der freien Bindungen eines Atomes *in* der betreffenden Fläche, also die „atomaren" Oberflächenenergien von (100) und (111), mit angegeben, und zwar ebenfalls in kcal pro Grammatom als Σ^* usw.

Tabelle 5.

Metall	λ_0	Flächenart	Σ_0^*	$U_{\Sigma^*_{298°}}$	$\Sigma^*_{298°}$	E_0^*	$U_{E^*_{298°}}$	$E^*_{298°}$
Ni	98,13	100	32,73	32,94	32,56	65,40	65,88	64,86
Ni	98,13	111	24,69	24,87	24,43	73,47	74,01	72,30
Cu	81,73	100	27,24	27,41	27,04	54,52	54,93	53,91
Cu	81,73	111	20,53	20,68	20,24	61,20	61,64	59,93

In der Tabelle ist E^* das Symbol für die Energie der „freien Bindungen" des Atoms der aktiven Stelle, E_0^* und Σ_0^* müssen sich für die gleichen Flächen zu λ_0, der Sublimationswärme beim abs. Nullpunkt, ergänzen.

E_0^*, entspricht gleichzeitig auch der freien Bindungsenergie, welche in einem durch Herausnahme eines einzelnen Atoms aus der betreffenden Oberfläche entstandenen „Loch" verfügbar ist[1, 2]). Die Nullpunktenergie ist für Tabelle 5 nicht mit berücksichtigt.

[1]) R. FRICKE, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941).
[2]) R. FRICKE u. C. WAGNER, l. c.

11. Wenn man bei der Betrachtung der Oberflächenenergien zu polaren Gittern übergeht, so tritt an Stelle der Sublimationswärme als Ausgangsbasis zweckmäßig die Gitterenergie. Die Verhältnisse sind hier allein schon deshalb komplizierter, weil die Reichweite der elektrostatischen Kräfte größer ist, so daß man sich nicht mit der Behandlung des Einflusses nächster, übernächster und evtl. noch drittnächster Nachbarn, wie sie bei unpolaren Gittern zulässig ist[1]), begnügen darf, sondern Reihenentwicklungen durchführen muß[2]). Wie man hier für die Berechnung der Abtrennungsarbeiten einzelner Ionen, welche u. a. auch zur Oberflächenenergie führt, vorzugehen hat, zeigten für das NaCl-Gitter W. KOSSEL[3]) und unabhängig

Tabelle 6.

Verbindung	Gitterenergie in kcal	$\sigma_{0(100)}$ in erg/cm²	Verbindung	Gitterenergie in kcal	$\sigma_{0(100)}$ in erg/cm²
LiF	250	417	CaO	830	979
LiJ	182	123	SrO	790	795
NaF	220	275	BaO	750	641
NaCl	183	152	MgS	790	775
NaBr	177	128	BaS	640	419
NaJ	166	100	CdO	915	1044
KF	197	179	MnO	920	1247
KJ	154	77	MnS	810	766
RbF	189	152	PbS	730	520
RbJ	149	69	AgCl	210	159
CsF	181	125	AgBr	209	142
MgO	940	1459			

von diesem und in manchen Punkten noch weitergehend I. N. STRANSKI[4]). Zur Oberflächenenergie fester, im Steinsalzgitter kristallisierender Stoffe führen weiter Überlegungen von M. BORN[2]). Tab. 6 bringt nach den Ableitungen dieses Autors Oberflächenenergien von (100) für den abs. Nullpunkt der Temperatur. [Sehr ähnliche Werte berechnen sich nach I. N. STRANSKI für die halbe Ablösearbeit einer ein Ion dicken Schicht von (100) des Steinsalzgitters.]

Die in Tab. 6 wiedergegebenen Zahlen für σ_0 haben die Bedeutung von oberen Grenzwerten, weil zu ihrer Ableitung die Annahme gemacht ist, daß die Ionen in der Oberfläche die gleiche Entfernung voneinander haben wie im Inneren des Kristalls. Die wahrscheinlich vorhandenen Veränderungen der Ionenabstände in

[1]) I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. B **26**, 100, 114 u. 312 (1934). — I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, A, 141 (1939).
[2]) E. MADELUNG, Physik. Z. **19**, 524 (1918). — Siehe auch M. BORN, Atomtheorie des festen Zustandes. Berlin-Leipzig 1923.
[3]) W. KOSSEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1927**, 135.
[4]) I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. **136**, 259 (1928).

der Oberfläche gegenüber dem Kristallinnern[1]) müssen eine gewisse Verringerung der Oberflächenbildungsarbeit zur Folge haben[2]).

Andererseits gelten die σ_0-Werte von Tabelle 6, ebenso wie die von Tabelle 4, nur für genügend große, bzw. strenggenommen unendlich ausgedehnte Flächen. Während aber bei unpolaren Gittern die mittlere Oberflächenenergie mit abnehmender Flächengröße abnimmt, weil die Ablösung von auf den Flächenrand gesetzten Atomen weniger Arbeit erfordert als die Ablösung von auf den inneren Teil der Fläche aufgesetzten[3]), liegen die Verhältnisse bei polaren Gittern, insbesondere auch vom NaCl-Typ, gerade umgekehrt: Die Ablösung eines auf die Kante von (100) aufgesetzten Ions erfordert nahezu das Doppelte des Energieaufwandes, der für die Ablösung eines auf den inneren Teil der Fläche aufgesetzten Ions notwendig ist[4]).

Praktisch auswirken werden sich diese Veränderungen der mittleren Oberflächenenergie allerdings erst beim Übergang zu sehr kleinen Flächen bzw. Kristallgrößen.

Die Abhängigkeit der mittleren Oberflächenenergie von der Flächengröße bzw. die Frage der „Kantenenergie"[5]) hat aber insofern eine prinzipielle Bedeutung, als eine Vergrößerung der Oberfläche einer und derselben kristallinen Stoffmenge ohne gleichzeitige Erhöhung der Kantenlänge relativ zur Oberfläche im allgemeinen nicht möglich ist.

12. Für Körper, deren Oberflächenentwicklung auf geringer Größe von Gleichgewichtskriställchen beruht, sind weiter folgende Gesichtspunkte wesentlich:

Die bekannte THOMSONsche Gleichung für die Erhöhung des Dampfdruckes über kleinen Tröpfchen nimmt nach GIBBS[6]) und WULF[7]) für im Flächengleichgewicht befindliche Kristalle folgende Form an:

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\sigma_1}{h_1} v = \frac{2\sigma_2}{h_2} v = \frac{2\sigma_3}{h_3} v \ldots \qquad (2)$$

Hierin bedeutet σ_1 die freie Oberflächenenergie der Flächenart 1, h_1 die Entfernung der Flächenart 1 von einem für alle Flächen gemeinsamen Bezugspunkt in der Mitte des Kristalls, v das Molekularvolumen, p den Dampfdruck über dem Kristall und p_∞ den Dampfdruck über einem unendlich großen Kristall der gleichen Art.

Für Gl. (2) ist angenommen, daß die spez. Oberflächenenergien σ_1, σ_2 usw. der einzelnen Flächen von deren Größe unabhängig sind, was, wie wir oben sahen, bei sehr kleinen Kriställchen nicht mehr richtig ist[1]). Trotzdem lassen sich eine Reihe von prinzipiellen Überlegungen auf der Grundlage von Gl. (2) anstellen.

Nach G. WULF läßt sich der Inhalt der Gleichung wie folgt beschreiben[2]): Fällt man von einem Punkt im Kristallinnern die Lote auf alle möglichen Begrenzungsflächen, trägt von diesem Punkt aus auf den Loten Strecken ab, deren Länge jeweils der freien Oberflächenenergie der zugehörigen Fläche entspricht und legt durch die Endpunkte dieser Strecken die Normalebenen, so ist der von diesen Flächen begrenzte Körper die Gleichgewichtsform des betreffenden Kristalls.

An dieser Form sind die einzelnen Flächen um so kleiner, je größer ihre Oberflächenenergie. Gleichzeitig ist der Dampfdruck über allen Flächen derselbe (Gl. 2). Nach STRANSKI und KAISCHEW[3]) ist das gleichbedeutend damit, daß am Gleichgewichtskristall die mittlere Abtrennungsarbeit der obersten Atomlage jeder Fläche pro Atom (Molekül) dieselbe ist.

Aus der soeben gegebenen Beschreibung des Gleichgewichtskristalls läßt sich nun nach STRANSKI und KAISCHEW folgern, daß ein solcher Kristall mit abnehmender Größe, insbesondere im mikrokristallinen Gebiet, im Prinzip Flächenarten verlieren muß, und zwar deshalb, weil mit geringer werdender Kristallgröße einzelne Flächen, beginnend mit der kleinsten, also mit derjenigen von der höchsten Oberflächenenergie, auf untermolekulare Größe zusammenschrumpfen[4]).

Das heißt, daß viele Gleichgewichtskristalle bei stark abnehmender Größe nicht nur flächenärmer, sondern auch reicher an „scharfen" Kanten und Ecken werden

Nun sind zwar größere Kristalle auch nach langsamem Wachstum und längerer Lagerung unter Gleichgewichtsbedingungen im allgemeinen keine vollkommenen, sondern nur mehr oder weniger angenäherte Gleichgewichtskristalle. Doch läßt sich aus Gl. (2) ableiten, daß die Änderungen des thermodynamischen Potentials[5]) und damit das Streben nach der Gleichgewichtsform um so größer

[1]) J. E. LENNARD-JONES u. B. M. DENT, Proc. roy. Soc. Lond. A **121**, 247 (1928); I. N. STRANSKI, l. c.

[2]) Vgl. hierzu auch I. N. STRANSKI, l. c., insbesondere S. 270.

[3]) I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, l. c.

[4]) I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. **136**, 259 (1928).

[5]) Bez. der eigentlichen Kantenenergie vgl. I. N. STRANSKI, Wiener Monatshefte f. Chemie **69**, 234 (1936).

[6]) J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892.

[7]) G. WULF, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901).

[1]) Eine exaktere Fassung von Gleichung (2) mit einer Mitberücksichtigung der Kanten- und Eckenenergie vgl. bei I. N. STRANSKI, Wiener Monatshefte f. Chemie **69**, 234 (1936); I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. B **35**, 427 (1937).

[2]) G. WULF, Z. Kristallogr. **34**, 449 (1901).

[3]) I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Physik. Z. **36**, 393 (1935) — Z. physik. Chem. B **26**, 81, 114 u. 312 (1934).

[4]) I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Ann. Physik **23**, 330 (1925).

[5]) Statt Gleichung (2) läßt sich allgemeiner schreiben $\mu_{h1} - \mu_\infty = \frac{2\sigma_1}{h_1} v = \frac{2\sigma_2}{h_2} v \ldots$ usw., worin μ_{h1} das thermodynamische Potential der Fläche 1 usw. an einem endlichen Gleichgewichtskristall und μ_∞ das thermodynamische Potential der Oberfläche des unendlich großen Gleichgewichtskristalls (vgl. M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung S. 87ff.).

werden, je kleiner der Kristall ist. Nach VOLMER soll sich dementsprechend Gl. (2) erst bei Kristallen $< 10^{-4}$ cm praktisch auszuwirken beginnen[1]). Da die Kristallgrößen von adsorptiv und katalytisch wirksamen Stoffen großenteils $\ll 10^{-4}$ cm sind[2]), hat die oben aus Gl. (2) gezogene Folgerung bez. der Formänderungen beim Übergang zu Mikrokristallen gerade für aktive feste Stoffe so große praktische Bedeutung, daß man derartige Auswirkungen auch auf die Formen der dort meist nicht im Flächengleichgewicht befindlichen Kristalle in vielen Fällen erwarten darf.

Hierzu sei hervorgehoben, daß auch Makrokristalle im Prinzip um so flächenärmer und damit Mikrokristallen um so ähnlicher werden, je stärker die Übersättigung der Lösungs- oder Dampfphase war, aus der sie entstanden sind[3]). Auch aktive Stoffe werden zum Teil aus stark übersättigter Nährphase gewonnen.

Wie weit aber im einzelnen eine Formänderung beim Übergang zu sehr kleinen Kristallen tatsächlich eintritt, hängt sehr stark vom Bautypus und vor allem vom Bindungstypus des Gitters ab.

So ist zwar bei Mikrokristallen unpolarer Gitter, insbesondere auch der Metalle, allgemein durch den Wegfall von Flächenarten ein Auftreten von „schärferen" Ecken und Kanten zu erwarten.

Bei polaren Gittern (Ionengittern) dagegen kann schon beim Makrokristall die Gleichgewichtsform nur eine einzige Flächenart besitzen, so daß eine Formvereinfachung beim Übergang zu Mikrokristallen nicht mehr möglich ist. Das ist z. B. der Fall beim Fluorit, dessen Gleichgewichtsform das Oktaeder[4]), und vor allem beim Steinsalztyp, dessen Gleichgewichtsform der Würfel ist[5]).

Letzteres ist darauf zurückzuführen, daß erstens (100) von allen am Steinsalzkristall möglichen Flächen bei weitem die kleinste Oberflächenenergie besitzt und daß zweitens die Ablösearbeit eines Ions (und eines Moleküls) aus der Kante oder der Ecke von (100) beträchtlich größer ist als die Ablösearbeit aus der Wachstumslage von (100), der sog. „Halbkristallage" nach STRANSKI[6]).

Bei den energieärmsten Flächen unpolarer Gitter dagegen, wie z. B. bei (111) der kubisch flächenzentrierten und bei (0001) der hexagonal dichtesten Kugelpackung, ist die Ablösearbeit von Ecken- und großenteils auch Kantenatomen kleiner als die Ablösearbeit aus der Halbkristallage, so daß hier bei Makrokristallen flächenreichere Gebilde zu erwarten sind[1]).

13. Aus obigem ergibt sich demnach, daß beim Vorliegen von Gleichgewichtsformen der Übergang zu Mikrokristallen bei unpolaren Stoffen ein Auftreten aktiverer (reaktionsfähigerer) Ecken und Kanten, also eine Verbesserung der Qualität der aktiven Stellen (bei gleichzeitiger rel. Verminderung ihrer Zahl) mit sich bringt, wenn nämlich die aktiven Stellen in Ecken und auf Kanten lokalisiert sind[2]).

Bei polaren Kristallen der oben besprochenen Art dagegen würde ein entsprechender Übergang zu Mikrokristallen nur eine Vermehrung der Ecken sowie der Kantenlänge pro Oberflächeneinheit zur Folge haben, wobei die Art der Ecken und Kanten dieselbe bleibt. Man erhielte hier also eine Erhöhung der Zahl der aktiven Stellen bei praktisch gleichbleibender Qualität.

Es ist nun aber weiter hervorzuheben, daß man bei solchen Betrachtungen nicht annehmen darf, daß nur vollständige Flächen vorliegen. Infolgedessen hat z. B. auch die „Halbkristallage" als häufigste Wachstumsstelle eine prinzipielle Bedeutung als aktive Stelle. Wenn man bei der oben benutzten Vorstellung bleibt, daß eine aktive Stelle um so wirksamer ist, je geringer die Ablösearbeit des betreffenden Atoms, so würde an {100} des Steinsalzgitters die Wachstumsstelle aktiver sein, als die Lage in Kante oder Ecke.

Das Wesen aktiver Stellen, insbesondere für Chemosorption und für heterogene Katalyse ist bisher viel zu wenig geklärt, als daß es einen Sinn hätte, an dieser Stelle die Wirksamkeit verschiedener Atomlagen an verschiedenen Kristallformen ausführlicher zu erörtern. Wesentlich ist aber, daß, wie wir sahen, heute Wege gegeben sind, auf denen man zu quantitativen Aussagen über den Energieinhalt definierter aktiver Stellen gelangen kann, ganz gleich, ob es sich nun um TAYLORsche Spitzen[3]), um Kristallecken und aktive Linien[4]) oder um Atomlöcher handelt[5]).

Das wesentlichste Problem ist hier also nach wie vor die exakte Bestimmung der aktiven Stellen bzw. aktiven Bezirke. Diese Aufgabe ist bisher

[1]) M. VOLMER, l. c., S. 91.

[2]) Vgl. z. B. R. FRICKE, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941) — Angew. Chem. **51**, 863 (1938) — Kolloid-Z. **69**, 312 (1934) und die dort angegebenen diesbezüglichen Arbeiten von R. FRICKE sowie von R. BRILL, U. HOFMANN und deren Mitarbeitern.

[3]) I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. B **38**, 451 (1938) sowie Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, A 141 (1939). — Vgl. auch M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. B **26**, 246 (1934).

[4]) G. BRADISTILOV u. I. N. STRANSKI, Z. Kristallogr. A **103**, 1 (1940).

[5]) I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, A 105 (1942) — Z. Physik **119**, 22 (1942).

[6]) I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. **136**, 259 (1928).

[1]) I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, A 141 (1939).

[2]) G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. Elektrochem. **35**, 135 u. 573 (1929) — Z. physik. Chem. B **1**, 385 (1929); **2**, 262 (1929). — E. PIETSCH, A. KOTOWSKI u. G. BEREND, Z. Elektrochem. **35**, 582 (1929). — G. M. SCHWAB, Z. Elektrochem. **37**, 666 (1931).

[3]) H. S. TAYLOR, Proc. roy. Soc. Lond. A **108**, 105 (1925) — J. physic. Chem. **30**, 145 (1926). — Siehe auch G. M. SCHWAB, H. S. TAYLOR u. R. SPENCE, Catalysis. New York: D. van Nostrand Comp. 1937.

[4]) G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, l. c. — G. M. SCHWAB, H. S. TAYLOR u. R. SPENCE, l. c.

[5]) E. CREMER u. S. FLÜGGE, Z. physik. Chem. B **41**, 453 (1939). — R. FRICKE, Angew. Chem. **51**, 863 (1938).

nicht einmal in solchen Fällen befriedigend gelöst, in denen ein aktives Material vorliegt, bei welchem die Kristallitgröße mit der der Einzelkörner übereinstimmt, trotzdem heute Untersuchungsmethoden, wie z. B. radiologische Methoden, Übermikroskopie usw., zur Verfügung stehen, deren Anwendung im Verein mit sorgfältigen katalytisch-kinetischen und Adsorptionsmessungen in solchen Fällen durchaus Erfolg verspricht[1]).

Viel schwieriger liegen die Verhältnisse bei der technisch bedeutungsvollsten Form der festen Katalysatoren und der Adsorptionsmittel, nämlich dem „porösen Körper", der normalerweise ein mehr oder weniger fest verwachsenes Konglomerat von Mikrokristallen ist, welche weit von Gleichgewichtsformen entfernt und zudem noch mit entsprechenden Gitterstörungen behaftet sind[2]). Hier wird wohl nur die Kombination einer größeren Zahl moderner Untersuchungsmethoden die gewünschten Resultate liefern können.

14. Die Voraussetzung für jede heterogene Katalyse an festen Kontakten ist nach einer experimentell gut begründeten Anschauung die „aktivierte Adsorption" (TAYLOR) oder die „Chemosorption", d. h. eine Adsorption, für die nicht VAN DER WAALS sche Kräfte das Maßgebende sind, sondern bei der sich Verbindungen zwischen dem Adsorbendum und den Oberflächenatomen des Adsorbens ausbilden, deren Zustandekommen auf echten chemischen Kräften beruht und deren Festigkeit derjenigen von stabilen chemischen Verbindungen ähnlich sein soll[3]). Dementsprechend werden bei der aktivierten Adsorption auch stärkere chemische Veränderungen der adsorbierten Moleküle angenommen, wie z. B. Aufspaltungen in Atome oder Radikale, welche ihre freien Valenzen gegenüber dem Adsorbens betätigen[4]).

Auf alle Fälle ist demnach die Grundlage der heterogenen Katalyse eine echte Oberflächen*chemie*, für welche die normale VAN DER WAALSsche Adsorption höchstens die Bedeutung einer Vorstufe hat[5]).

Wir wollen im folgenden unter oberflächenchemischen Vorgängen solche verstehen, bei denen nur die äußersten Atome oder Atomgruppen fester Stoffe mit einem fremden Agens reagieren, ohne daß die Lage dieser Oberflächenatome wesentlich geändert wird.

Ein derartiger Vorgang kann, wenn genügend viele Oberflächenatome reagieren, maximal zu einer monomolekularen Oberflächenhaut führen. Andererseits kann er die erste Stufe einer normalen chemischen Reaktion sein, bei der die neugebildeten Moleküle in zweiter Stufe sich entweder vom Festkörper loslösen oder aber infolge eines Fortschreitens der Reaktion nach größeren Tiefen hin zu einer neuen festen Phase zusammenfinden. Diese zweite Stufe soll uns hier nicht interessieren, wohl aber das, was prinzipiell an Mannigfaltigkeiten bei der ersten Stufe zu erwarten ist:

Die Atom- bzw. Molekülanordnung an der betreffenden Oberflächenstelle bestimmt zunächst weitgehend die Reaktionsmöglichkeit sowie die Stabilität der evtl. entstehenden Oberflächenverbindung.

Es ist ohne weiteres klar, daß Oberflächenverbindungen einen ganz anderen Charakter haben müssen, als die betreffenden Verbindungen in dreidimensionaler fester Phase. Ihr zweidimensionaler Ordnungszustand wird durch ihre Unterlage bestimmt, und deren Struktur kann wieder bei einer und derselben Verbindung, je nach der betreffenden Kristallart (Modifikation) und nach dem Feinbau der Reaktionsstelle, also der betreffenden Fläche, Kante, Ecke oder Störstelle, sehr unterschiedlich sein.

Aus diesen Gründen müssen aber auch die Stabilitätsverhältnisse von Oberflächenverbindungen von den für die betreffenden dreidimensionalen Phasen geltenden vollkommen verschieden sein. Es ist z. B. durchaus der Fall denkbar, daß eine Oberflächenverbindung sehr stabil, die betreffende Verbindung im dreidimensionalen Zustand aber instabil ist.

Wegen des zweidimensionalen Aufwachsens auf einer gegebenen Kristallunterlage fällt für die Entstehung von Oberflächenverbindungen eine Keimbildung im gewöhnlichen Sinn als Voraussetzung fort. Die Bedeutung der betr. *zweidimensionalen* Keime aber ist nach Größenordnungen kleiner als diejenige dreidimensionaler. Damit ergäbe sich, daß die Bildung von Oberflächenverbindungen prinzipiell leichter einsetzen muß als die Bildung neuer dreidimensionaler Phasen.

Schon auf Grund dieser einfachen Überlegungen erkennt man, daß die Chemie der Oberflächen über außerordentlich viel mehr Mannigfaltigkeiten verfügen muß, als die „normale" Chemie der festen Stoffe. Diese Mannigfaltigkeiten werden technisch im Gebiete der heterogenen Katalyse schon stark ausgenutzt. Ihre rationelle Erforschung an Hand spezifisch oberflächenchemischer Untersuchungen steht noch in den Anfängen.

Befriedigende Methoden zur Bestimmung der Bildungsenergie chemischer Oberflächenverbindungen gibt es nicht viele. Adsorptionskurven bzw. Randwinkelmessungen werden im allgemeinen nur Daten für VAN DER WAALSsche Kräfte liefern und sind außerdem auf Systeme fest/gasförmig und fest/flüssig beschränkt.

15. Bezüglich der praktischen Auswirkung der in Tabelle 4 und 6 wiedergegebenen Oberflächenenergien fester Körper sei im Zusammenhang mit

[1]) Näheres im Beitrag von R. FRICKE zu Bd. 4 des Handbuches der Katalyse, hrgb. von G. M. SCHWAB, Wien: Springer (im Druck).

[2]) Vgl. l. c. sowie die Beiträge von H. W. KOHLSCHÜTTER und von K. E. ZIMENS zum gleichen Band.

[3]) G. M. SCHWAB, Katalyse. Berlin: Springer 1931 sowie vor allem SCHWAB-TAYLOR-SPENCE, l. c.

[4]) J. E. LENNARD-JONES, Transact. Faraday Soc. **28**, 333 (1932). — M. POLANYI, Z. Elektrochem. **35**, 563 (1929).

[5]) R. FRICKE u. H. J. BÜCKMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1199 (1939).

den unter Nr. 14 angestellten Überlegungen noch folgendes gesagt:

Die in Tabelle 4 und 6 wiedergegebenen Oberflächenenergien können nur unter der Voraussetzung größter Reinheit der Präparate und vollkommener Freiheit der Gasatmosphäre von Fremdbestandteilen realisiert sein. In allen anderen, d. h. also in den meisten Fällen hat man mit einer adsorptiven Vorbelastung der Oberflächen durch Fremdstoffe zu rechnen. Vor allem eine Beladung mit Wassermolekülen wird oft die Verhältnisse sehr stark ändern, und zwar in Richtung einer Herabsetzung der Oberflächenenergie gegen den Gasraum oder die Lösung. Wenn die Adsorption an allen Stellen desselben Kristalls unspezifisch wäre, so könnte man sich vorstellen, daß die Adsorption einfach um so fester ist, je höher die Oberflächenenergie an der betreffenden Stelle. Diese Auffassung, welche in der Literatur schon verschiedentlich geäußert wurde, würde im Extremfall einen vollkommenen Ausgleich der Oberflächenenergie über dem Kristall (gegen den Gas- bzw. Lösungsraum) fordern, so daß die Gleichgewichtsform des Kristalls die Kugel würde. Die Erfahrung zeigt aber, daß dies nicht zutrifft[1]). Der Hauptgrund hierfür wird der sein, daß sowohl die „normale" als auch die chemische („aktivierte") Adsorption von Flächenart zu Flächenart bzw. beim Übergang zu Kanten, Ecken usw. sich zumindest energetisch *spezifisch*, in vielen Fällen aber auch chemisch spezifisch ändert. Als Ursache für die energetische Spezifität genügt ein verschiedener Abstand der gleichen Atomart, weil die Struktur des zweidimensionalen Reaktionsproduktes davon abhängt. Als Ursache für die chemische Spezifität kann ebenfalls ein verschiedener Atomabstand ausreichen, z. B. wenn mit kleiner werdendem Abstand nicht mehr alle Atome zu der betreffenden Oberflächenverbindung abreagieren können, ohne ihren Platz zu verlassen. Chemische Spezifität ist aber vor allen Dingen bei mehratomigen Gittern zu erwarten, weil hier die oberste Atomart von Flächenart zu Flächenart verschieden sein kann.

16. Als letzter Teil dieses Aufsatzes seien einige interessante Beispiele experimenteller oberflächenchemischer Befunde gebracht.

a) Es ist eine technisch schon lange bekannte Tatsache, daß nicht nur Katalysatoren, sondern auch Adsorptionsmittel Oberflächenwirkungen entfalten, welche maßgebend von der *chemischen* Natur des Adsorbens abhängen. So adsorbiert z. B. Silicagel Wasserdampf fester als die meisten organischen Dämpfe, während bei aktiver Kohle das Umgekehrte der Fall ist[2]).

[1]) Vgl. hierzu aber auch die von A. PAPAPETROU, Z. Kristallogr. **92**, 89 (1935) unter wäßriger Lösung beobachteten vollkommen runden Mikrokriställchen von NH_4Cl.

[2]) Vgl. z. B. G. BAILLEUL, W. HERBERT u. E. REISEMANN, Aktive Kohle. 2. Aufl. Stuttgart 1937.

Die u. a. nach Tabelle 4 sich ergebende verschiedene Aktivität verschiedener Flächenarten desselben Kristalls wurde von R. SCHENCK[1]) sowie von J. A. HEDVALL[2]), W. KOSSEL[3]) und anderen direkt nachgewiesen.

b) Es erhebt sich nun die Frage, wie weit an einem und demselben Stoff die Oberflächen verschiedener allotroper Formen voneinander verschiedene chemische Wirkungen entfalten können. Um dies zu prüfen, wurden an allotropen Formen des Aluminiumhydroxyds und des Eisen-III-hydroxyds Adsorptionsversuche gegenüber verschiedenen Alkaliphosphaten in wäßriger Lösung unter Variation der Konzentrationen durchgeführt. Hierbei ergab sich, daß das Verhältnis der adsorbierten Menge Alkali zur adsorbierten Menge Phosphorsäure bei der Verwendung von α-FeOOH und γ-FeOOH als Adsorbens zwar praktisch dasselbe war[4]). Dagegen wurden bei Böhmit, Bayerit und Hydrargillit (γ AlOOH, γ-$Al(OH)_{3\,(1)}$ und γ-$Al(OH)_{3\,(2)}$) beträchtliche Unterschiede des Verhältnisses der adsorbierten Menge Alkali zur adsorbierten Menge Säure gefunden, welche eindeutig zeigten, daß in der oben eingehaltenen Reihenfolge der basische Charakter der Hydroxydoberflächen ab- bzw. der saure zunimmt[5]). Dies steht in Übereinstimmung mit Adsorptionsversuchen an diesen Hydroxyden gegenüber sauren und basischen Farbstoffen[6]).

In ganz entsprechender Weise wurde die Frage geprüft, ob verschieden aktive Oxyde, deren Aktivität hauptsächlich auf Gitterstörungen beruhte, je nach Stärke der Gitterstörungen ein verschiedenes chemisches Verhalten ihrer Oberflächen aufwiesen. Auch diese Frage konnte bejaht werden. Adsorptionsversuche mit verschieden konzentrierten Kaliumazetatlösungen zeigten, daß bei aktivem ZnO mit steigendem Gitterstörungsgrad die Stärke der basischen Eigenschaften relativ zu den sauren Eigenschaften zunahm, während bei durch vorsichtige Entwässerung von α-FeOOH hergestelltem aktivem α-Fe_2O_3 die Verhältnisse gerade umgekehrt lagen[7]). Versuche mit Kaliumphosphatlösungen ergaben bei entsprechend gewonnenem α-Fe_2O_3 das gleiche Resultat, also ein Ansteigen der sauren bzw. Abfallen der basischen Eigenschaften der Oberfläche mit zunehmender Aktivität[8]).

[1]) R. SCHENCK, Zbl. Mineralogie **1900**, 313.

[2]) J. A. HEDVALL, Chemie **56**, 45 (1943). — J. A. HEDVALL, P. WALLGREN u. S. MANSSON, Kolloid-Z. **95**, 33 (1941).

[3]) W. KOSSEL, Chemie **56**, 33 (1943).

[4]) R. FRICKE, F. BLASCHKE u. C. SCHMITT, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1731 (1938).

[5]) R. FRICKE u. E. v. RENNENKAMPFF, Naturwiss. **24**, 762 (1936).

[6]) G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Kolloid-Z. **54**, 140 (1931).

[7]) R. FRICKE u. H. KEEFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1573 (1939).

[8]) R. FRICKE, F. BLASCHKE u. C. SCHMITT, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1738 (1938).

Allerdings kommen speziell bei den betreffenden α-Fe_2O_3-Sorten neben den Unterschieden der unregelmäßigen Gitterstörungen auch schon etwas die Unterschiede in der Oberflächenentwicklung (Primärteilchengröße) in Betracht[1]). In weiteren Versuchen wurde deshalb ganz analog das chemische Verhalten der Oberflächen von γ-Al_2O_3-Sorten untersucht, deren Aktivitätsunterschiede in der Hauptsache nur auf verschiedener Oberflächenentwicklung beruhten. Hier zeigte sich, daß die „Säurestärke der Oberfläche" im Verhältnis zur „Basenstärke" mit abnehmender Primärteilchengröße (zunehmender Oberfläche) abnahm[2]).

Dieser Befund einer Änderung der chemisch-spezifischen Eigenschaften der Oberfläche bei Veränderung der Teilchengröße im mikrokristallinen Gebiet läßt sich im Prinzip auf Grund von Überlegungen verstehen, wie wir sie oben unter 12. angestellt haben.

c) Sehr eindrucksvolle Versuche zur polarisierenden Wirkung von Oberflächen auf das Adsorbendum stammen von E. WEITZ und Mitarbeitern[3]). Hier konnte gezeigt werden, daß eine Reihe von Triphenylmethanderivaten aus ihrer farblosen benzolischen Lösung mit zum Teil sehr intensiven Farben an Kieselgel oder Tonerde adsorbiert wurden. Die Befunde stehen in weitgehender Analogie zu Halochromieerscheinungen.

J. STAUFF konnte feststellen, daß die p_H von Seifenlösungen bei Untersuchung mit Farbstoffindikatoren in vielen Fällen falsch bestimmt wird, weil die Indikatoren mit charakeristischen Farbänderungen an der Oberfläche der Seifenmizellen adsorbiert werden[4]). Die Erscheinungen haben gewisse Beziehungen zu den Adsorptionsindikatoren nach LOTTERMOSER bzw. FAJANS.

d) G. M. SCHWAB und A. ISSIDORIDIS stellten fest, daß farbige anorganische Ionen nach der Adsorption an Tonerde charakteristische Absorptionsspektren zeigten, welche etwa denen der betreffenden basischen Salze entsprachen[5]).

Sie fanden weiter, daß an Tonerde oder Zinkoxyd adsorbiertes Uranylsalz unter Wasser durch Licht zu einem unbeständigen Uranperoxyd und vierwertigem Uran disproportioniert wird. Die Reaktion gelingt nicht, wenn durch saure Reaktion die Kationenadsorption behindert ist. Sie gelingt nicht mit dem Salz in Lösung oder mit der alkalischen Fällung und schließlich auch nicht bei Gegenwart von anderen Adsorbentien unter der Lösung, wie MgO, SnO_2, SiO_2, $CdCO_3$ und Glaspulver[1]).

e) Eine charakteristische Oberflächenreaktion kann nach V. KOHLSCHÜTTER und Mitarbeitern zur Erkennung sehr junger Al-hydroxyde verwandt werden: Unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln frisch in der Kälte gefälltes Aluminiumhydroxyd-gel besitzt eine so „alkalische Oberfläche", daß an dieser ohne besondere Alkalizugabe Silbernitrat in verdünnter Lösung durch Formaldehyd zu metallischem Silber reduziert wird. Beim Altern des Gels in Richtung Böhmit verschwindet diese Fähigheit[2]).

f) Geradezu klassische Versuche zur Demonstration der verschiedenen chemischen Wirksamkeit von Flächen und Kanten veröffentlichte kürzlich P. A. THIESSEN[3]). Hier wurde u. a. die Adsorption der negativ geladenen Partikeln eines Goldsols an ausgesprochene Schichtengitter mit Hilfe des Übermikroskops untersucht. Dabei zeigte sich, daß reine Kaolinitkriställchen die Goldteilchen nur an den Kristallkanten adsorbierten, während bei Kaliglimmer (Muskovit) auch die Flächen (Basisflächen) stark mit Goldteilchen beladen wurden. Auf Grund der Kristallstruktur der betreffenden Adsorbentien[4]) konnte die Erklärung für diese Beobachtungen darin gefunden werden, daß positiv geladene Teilchen beim Kaolinit nur auf den Schichtkanten vorhanden sind, beim Glimmer dagegen auch auf den Flächen. Dementsprechend adsorbierte Kaolin die Goldmikronen auch auf den Basisflächen, wenn diese nach dem Vorgang von W. EITEL[5]) durch Behandeln mit $BaCl_2$ positiv aufgeladen worden waren. Eine entsprechende Wirkung konnte durch Vorbehandeln des Kaolins mit kationenaktiven Netzmitteln (Invertseife) erreicht werden.

g) G. M. SCHWAB und B. KARKALOS fanden charakteristische Steigerungen der Leitfähigkeit von aktiver Kohle nach Beladung mit verschiedenen Adsorbenda[6]). R. JUZA untersuchte die Änderungen der magnetischen Suszeptibilität, welche bei der Adsorption von Sauerstoff an Kohle vor sich gehen[7]).

h) Besonders interessant, aber für eine Besprechung von Einzelheiten an dieser Stelle zu umfangreich, sind die ausgedehnten Untersuchungen H. KAUTSKYS über die Siloxene und Siloxenderivate, welche großenteils Schichten-

---

[1]) R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. 40, 630 (1934).
[2]) R. FRICKE u. H. DEIFEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1568 (1939).
[3]) E. WEITZ u. FRITZ SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1740 u. 2099 (1939). — E. WEITZ, F. SCHMIDT u. J. SINGER, Z. Elektrochem. 46, 222 (1940). — E. WEITZ, Z. Elektrochem. 47, 65 (1941).
[4]) J. STAUFF, Z. physik. Chem. A 191, 69 (1942).
[5]) G. M. SCHWAB u. A. ISSIDORIDIS, Z. physik. Chem. B 53, 1 (1942).

[1]) G. M. SCHWAB u. A. ISSIDORIDIS, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1048 (1942).
[2]) V. KOHLSCHÜTTER u. Mitarbeiter, Helvet chim. Acta 14, 1 (1931).
[3]) P. A. THIESSEN, Z. Elektrochem. 48, 675 (1942).
[4]) U. HOFMANN, Chemie 55, 283 (1942).
[5]) W. EITEL in: Das Übermikroskop als Forschungsmittel. Berlin 1941.
[6]) G. M. SCHWAB u. B. KARKALOS, Z. Elektrochem. 47, 345 (1941).
[7]) R. JUZA, Z. Elektrochem. 45, 689 (1939).

gitter mit reaktiv vollkommen zugänglichen Einzelschichten vorstellen[1]).

i) Daß zweidimensionale Oberflächenschichten sogar die bei Ätzversuchen sich ausbildenden Kristalltrachten bestimmen können, zeigten kürzlich in sehr anschaulichen und überraschenden Versuchen I. N. STRANSKI und H. MAHL.

Al kristallisiert kubisch flächenzentriert. Seine energieärmste Flächenart ist die Oktaederfläche (111) (vgl. Tabelle 4), welche demnach bevorzugt auf Gleichgewichtskristallen und auch auf abgeätzten Kristallen erscheinen sollte, während die Würfelfläche (100) gegenüber (111) schon nur in schwächerem Maße auftreten müßte. Übermikroskopische Aufnahmen von geätzten Aluminiumflächen nach dem Abdruckverfahren von H. MAHL erwiesen nun aber das fast ausschließliche Auftreten von (100) mit scharfen Kanten und Ecken[2]).

Da dieses Verhalten z. B. für das polare Kochsalzgitter zu erwarten wäre, kam I. N. STRANSKI auf den Gedanken, daß der Befund lediglich auf die besondere Struktur der Oxydhaut des Al zurückzuführen sei, die auch beim normalen Ätzen nicht verschwände. Tatsächlich ergaben erneute Versuche von H. MAHL, bei denen das Al bei 300° mit O_2-freiem HCl-Gas geätzt wurde, daß nunmehr die für das Al-Metall zu erwartende Oktaederfläche bevorzugt auftrat[3]).

[1]) Zusammenfassung: H. KAUTSKY, Kolloid-Z. **102**, 1 (1943).
[2]) Vgl. z. B. 10 Jahre Elektronenmikroskopie. Berlin: Springer 1941.
[3]) I. N. STRANSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, A 105 (1942). — H. MAHL u. I. N. STRANSKI, Naturwiss. **31**, 12 (1943).

Eine entsprechende Deutung muß vielleicht auch dem interessanten Befund von L. GRAF[1]) gegeben werden, daß auf erstarrten Oberflächen von Eisenschmelzen durchweg Würfelflächen gefunden wurden, während die energieärmste Fläche im kubisch-raumzentrierten Gitter die Rhombendodekaederfläche ist.

k) Bezüglich des orientierten Aufwachsens verschiedenartiger Ionenkristalle aufeinander und der dabei herrschenden energetischen Verhältnisse vgl. eine grundlegende Studie von STRANSKI und KRASTANOW[2]).

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die außerordentliche Vielfältigkeit und Spezifität von Oberflächenreaktionen zu beleuchten. Was bisher hier vorliegt (es ließen sich noch manche Beispiele aus den Laboratorien von P. A. THIESSEN, W. KOSSEL, I. N. STRANSKI, K. FISCHBECK, H. KAUTSKY, G. F. HÜTTIG, W. JANDER, E. WEITZ, K. SPANGENBERG, V. und H. W. KOHLSCHÜTTER, A. A. BALANDIN, G. M. SCHWAB, K. L. WOLF, W. FEITKNECHT u. a. anführen), sind Einzelbeobachtungen oder Ansätze zu systematischer Forschung. Letztere selbst fehlt noch.

Ich schließe mit meinem Dank an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, welche fast alle in dieser Zusammenfassung genannten Arbeiten unseres Laboratoriums kräftigst gefördert hat.

[1]) L. GRAF, Z. Elektrochem. **48**, 181 (1942).
[2]) I. N. STRANSKI u. L. KRASTANOW, Wiener Monatshefte f. Chemie **71**, 351 (1938).

Neues zum Wasserkreislauf.

Von W. WUNDT, Freiburg i. Br.

Mit dem Worte „Wasserkreislauf" verbindet sich für viele von uns die Vorstellung von dem Tropfen, der vom Meere verdunstet, in den Wolken über das Land geführt wird, dort im Regen niederfällt und von den Flüssen ins Meer zurückgebracht wird. Diese Vorstellung ist in beschränktem Maße auch heute noch richtig, bedarf aber doch einer Reihe von Korrekturen und Ergänzungen; wir beschränken uns dabei *hier* auf die Wege des Wassers in der Atmosphäre.

Zunächst fällt vom Himmel viel *mehr* Regen herab, als in den Flüssen zum Meere hinausströmt: denken wir uns die jährliche Regenhöhe gleichmäßig über die ganze Festlandsfläche ausgebreitet, so erhalten wir eine Schicht von 67 cm Höhe, während nur 25 cm von den Flüssen ins Meer transportiert werden. Der Unterschied beider Werte (42 cm) kehrt demnach als Verdunstung vom Lande wieder in die Atmosphäre zurück: er scheint dazu bestimmt, den vom Meere kommenden Zustrom und damit auch den Niederschlag zu verstärken. Man stellte sich die Sache so vor, daß neben dem „großen" Kreislauf zwischen Meer und Land ein „innerer" Kreislauf bestehe, der eben die vom Lande verdunsteten Wassermassen wieder zum Lande zurückzuführen hätte. Diese Vorstellung hat sich aber in der beschriebenen Form nicht aufrechterhalten lassen. Wenn sie richtig wäre, dann müßte in Gegenden, die hohen Niederschlag aufweisen, auch die Verdunstung besonders groß sein! Die Probe dafür geben die Gebirge ab, z. B. die Alpen, wo der Niederschlag vielfach über 200 cm im Jahre steigt. Es zeigte sich nun bei neueren Untersuchungen (nach LÜTSCHG u. a.), daß in den Alpen auch der Abfluß besonders hoch ist, daß dagegen die als Differenz Niederschlag minus Abfluß bestimmte Verdunstung im Hochgebirge immer kleiner wird! Wenn man also früher den Wänden der Gebirgstäler die Fähigkeit zuschrieb, den eingefangenen Wasserdampf immer von neuem zu kondensieren, so kommt man damit in Widerspruch, daß der größte Teil des Niederschlags gar nicht in den inneren Kreislauf eintritt, sondern nach außenhin

abfließt: der erhöhte Abfluß kann also auch nur von außen an die Gebirge herangeführt worden sein. — Zu diesem Schluß leiten auch andere Betrachtungen hin. Wenn ein innerer Kreislauf über dem Lande in erheblichem Maße bestände, dann müßte sich dies auch in den großen Windsystemen der Erde zeigen. Wohl wechseln die Winde mit der Witterung und Jahreszeit, haben turbulenten Charakter und sind mit Vertikalbewegungen verbunden, aber dennoch bleibt für die meisten Orte eine *vorherrschende* Windrichtung — in Mitteleuropa ist es die Richtung aus Westsüdwest —, und dieser mittlere Windvektor weist von Ort zu Ort nur stetige Änderungen auf. In dieser Weise erhalten wir im Jahresdurchschnitt auf jeder Halbkugel 2 Westwindzonen und 2 Passatzonen, die auch auf dem Festlande eine ständige Überquerung durch die Winde in einer bestimmten Richtung anzeigen. Die gelegentlich eintretenden Winde aus anderen Richtungen spielen demgegenüber nur eine geringe Rolle. Etwas stärker tritt ein jahreszeitlicher Wechsel der Winde in den Monsunländern in Erscheinung: Bekanntlich sind die großen Wärmezyklonen, die sich sommers über den Festländern bilden, die Ursache der Sommermonsune, und man könnte deshalb an die Entwicklung eines inneren Kreislaufes über diesen Gebieten denken. Aber auch hier sind die großen Sommerniederschläge zeitlich mit dem Hochstand der Flüsse, also mit starkem Abfluß, verknüpft; die Verdunstung vom Lande kann also nicht der Lieferant der großen Regenmengen sein. Ferner zeigen die Karten für die Windrichtungen, daß sich die Windbahnen, trotz ihrer Konvergenz gegen das Innere des Kontinents, dort nicht etwa verlieren, sondern allmählich in den Westwindgürtel übergehen, so daß auch hier eine *durchlaufende* Strömung auftritt. — Das Bild klärt sich weiter, wenn wir die Geschwindigkeiten ins Auge fassen, mit denen die Dampfströmung ins Land herein und das Wasser vom Lande ins Meer zurückströmt. Es zeigt sich, daß die Dampfströmungen sehr viel rascher sind, besonders wenn wir berücksichtigen, daß beim Abfluß auch die langsamen Bewegungen im Grundwasser mit in Rechnung zu ziehen sind. Es bedarf also nicht einer, sondern vieler Überstreichungen, um den Bedarf der Flüsse aus der Luft zu decken. Hierüber lassen sich einige, wenn auch nur rohe Schätzungen anstellen.

Aus den Beobachtungen in der freien Atmosphäre läßt sich eine durchschnittliche Windgeschwindigkeit bestimmen und aus der vertikalen Verteilung des Wasserdampfes die Menge des Wassers, die in jeder Sekunde über uns weggeführt wird. Die effektive Geschwindigkeit der über uns passierenden Wasserdampfmassen ergibt sich größenordnungsmäßig zu $c = 380$ cm/s, ihre Menge (an der Küste) in einer Säule über einer horizontalen Basis von 1 qcm Querschnitt zu 2,78 ccm[1]). Die sekundliche Lieferung des in das Land übertretenden Feuchtigkeitstromes ist also, aus dem Produkt dieser beiden Werte bestimmt, $M = 1060$ ccm/s (sog. „Meereszufuhr"). — Die relative Feuchtigkeit pflegt von $r = 80\,\%$ in den Küstengebieten auf $r' = 50\,\%$ in den inneren Festlandsteilen zu sinken. Dieser Absprung um 30 % muß dem Teil von M entsprechen, der aus dem Dampfstrom für den Abfluß vom Lande A hergegeben wird. Das Absinken ist aber, wie schon vorhin angedeutet, nicht das Ergebnis einer, sondern vieler Überstreichungen, entspringt also einem Summationsvorgang, der schließlich einen stationären Zustand hervorruft. In dem so erreichten Zustand müssen die 80 % dem Werte von M und die 30 %, d. h. 395 ccm/s, dem Abfluß ΣA vom Lande entsprechen. Eine wichtige Stütze erhalten die für die relative Feuchtigkeit benützten Werte dadurch, daß das Verhältnis 80 : 30 auch in dem Verhältnis der Niederschlagshöhe aufs Land (67 cm/Jahr) zur Abflußhöhe vom Land (25 cm/Jahr) auftritt; letztere beiden Werte werden ganz unabhängig von den relativen Feuchtigkeiten bestimmt und haben fast genau dasselbe Verhältnis (2,68). — Wir gehen nun dazu über, Schätzungen für die Länge des Landwegs aufzustellen, den der vom Meere übertretende Wasserdampfstrom bis zu seiner Entfeuchtung zurückzulegen hat, sowie für die Zahl der Überstreichungen, die notwendig ist, um diesen Gleichgewichtszustand hervorzurufen. Dabei müssen wir noch berücksichtigen, daß die ariden (keinen Abfluß erzeugenden) Teile der Erde an diesem Prozeß unbeteiligt sind, also für die Rechnung ausgeschieden werden müssen. Von den 149 Millionen qkm Festlandsfläche sind nur etwa 94 Millionen humid, und die bisher benützte Zahl von $a = 25$ cm Abflußhöhe ist daher im Verhältnis 149 : 94, also auf $a' = 39{,}3$ cm/Jahr zu erhöhen. Aus dieser letzten Zahl erhält man durch Division mit der Anzahl der Sekunden im Jahr ($31{,}6 \cdot 10^6$) die sekundliche Abflußhöhe vom humiden Lande. Wir schneiden nun längs der durchschnittlichen Windbahn einen Streifen von der Länge s und 1 cm Breite heraus, den der Dampfstrom von der Küste bis zum Eintritt einer gewissen Erschöpfung zurückzulegen hat. Multipliziert man diesen „Landweg" s mit der vorhin beschriebenen spezifischen Abgabe in einer Sekunde, so muß sich der früher bestimmte Teil von M ergeben, der als ΣA aus der Meereszufuhr abgezweigt wird. Wir erhalten demnach die zur Bestimmung von s dienende Beziehung

$$\Sigma A = \frac{a'}{31{,}6 \cdot 10^6} \cdot s \,.$$

Hieraus ergibt sich der durchschnittliche *Landweg* $s = 3200$ *km*. Dieses Ergebnis ist sehr bemerkenswert, denn es steht in guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Beobachtungen. Nimmt man den Windweg vom Atlantik nördlich der Amazonasmündung mit dem Passat bis zu den Anden, vom Indischen Ozean bis in die Nähe der Kongomündung oder mit dem Monsun von Hinterindien

[1]) WUNDT, Das Bild des Wasserkreislaufs. Mitt. Reichsverb. d. Dtsch. Wasserwirtschaft 1938.

bis zum Hoangho oder endlich vom Golf von Mexiko durch das Mississippibecken bis Labrador, so ergeben sich durchweg Größenordnungen von 3000 km. Zur Zurücklegung braucht ein Wasserdampfteilchen nur $s : c = 9{,}7$ Tage! In einem Monat werden rund 10000 km, d. h. ein Viertel des Erdumfangs, zurückgelegt. Diese kurze Zeit steht im Einklang mit der großen Zahl der Überstreichungen, die wir nun einfach bestimmen können. Sie ergibt sich, wenn wir mit 9,7 in die Zahl der Tage im Jahr hineindividieren. Wir erhalten

Zahl der Überstreichungen $= 365 : 9{,}7 = 37{,}6$ *im Jahr.*

Der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre wird also über dem humiden Festlande 30—40mal im Jahre erneuert; der Aufenthalt eines Dampfteilchens über dem humiden Lande dauert im Durchschnitt 9—10 Tage. — Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der *Umsatzzahl*, die MEINARDUS[1]) (auf andere Weise) für die atmosphärische Feuchtigkeit berechnet hat. Nimmt man die Niederschlagshöhe zu 88 cm/Jahr[2]), den mittleren Feuchtigkeitsgehalt der Lufthülle zu 2,62 cm (diese beiden Werte für Meer und Land *zusammen* gültig), so findet man, daß sich der Wasserdampf in der Atmosphäre jährlich 88 : 2,6=34 mal umsetzt.

Nochmals sei betont, daß diese Berechnungen nur als Schätzungen aufzufassen sind und nur für einen rohen Durchschnittsverlauf gelten. Im Einzelfall kann der Vorgang nicht bloß quantitativ, sondern auch qualitativ anders verlaufen. Doch bleibt als allgemeines Ergebnis unserer Betrachtungen: Der Wasserkreislauf zwischen Meer und Land ist nur ein Teil eines weit umfassenderen Vorgangs, der sich zwischen der *ganzen* Erdoberfläche und der darüberlagernden Lufthülle vollzieht. Da die Meere 79%, das Land nur 21% der Oberfläche umfassen, geht der Hauptteil des Austausches vom Meer in die Atmosphäre und von da wieder *ins Meer* zurück. Doch werden die Dampfmassen in den großen Windsystemen auch über die Festländer hinweggeführt und geben bei den zahlreichen Überquerungen im Laufe des Jahres einen erheblichen Teil ihres Inhalts an die Flüsse ab, während ein anderer Teil nach dem Niederfallen auf den Boden kurzfristig als Verdunstung in die Atmosphäre zurückkehrt.

Der übliche Ausdruck „Meereszufuhr" für den vom Meer ins Land eintretenden Feuchtigkeitsstrom hat damit viel von seiner wörtlichen Bedeutung eingebüßt. Denn die sog. Meereszufuhr hat schon *vor* ihrem Eintritt ins Land im allgemeinen viele Landüberquerungen mitgemacht, und die Veränderung, den die Dampfmassen bei *einer* Überstreichung erleiden, kann nur gering sein. Man glaubte allerdings Unterschiede darin zu erkennen, daß sich der vom Meer zugeführte Wasserdampf in sanften Landregen, der über dem Lande neugebildete dagegen stoßweise in Gewittern entlädt. Aber die hier angeführten Gegensätze liegen in den begleitenden atmosphärischen Bewegungen, nicht im Wasserdampfe selbst; eine physikalische Verschiedenheit der Dampfmassen nach der Herkunft ist nicht nachgewiesen. Es läßt sich auch keine Stelle auf der Erde angeben, wo der Wasserdampf ein Sonderdasein führen könnte, ohne früher oder später in den allgemeinen Kreislauf einbezogen zu werden, z. B. eine Stelle, wo er sich der Kondensation auf die Dauer entziehen könnte. Ein Ballonfahrer, der sich das ganze Jahr mit den Windströmungen treiben ließe und dabei eine Wette eingehen wollte, nie in den Regen zu geraten, würde die Wette schwerlich gewinnen!

Noch bleiben einige Begriffe und Fragen zu erörtern, die bei unserer Rechnung gestreift, aber nicht vollständig geklärt worden sind. Das Sinken der relativen Feuchtigkeit bei den landeinwärtsgehenden Luftströmungen ist eng verknüpft mit der Einteilung der Landoberfläche in *humide und aride Gebiete*. Diese Gliederung geht bekanntlich auf PENCK zurück, der die humiden Gebiete mit einem Überschießen des Niederschlags über die Verdunstung ($N > V$), die ariden mit einem Zurückbleiben von N gegen V ($N < V$) gleichsetzt; die humiden Gebiete grenzen an die ariden längs der *Trockengrenze*, wo $N = V$ ist und damit der Abfluß $A = O$ wird. Jene Einteilung behält ihre grundlegende Bedeutung, erfährt aber eine gewisse Erweiterung. Wir betrachten wieder den das Land überquerenden Feuchtigkeitsstrom, wobei wir den Effekt der Überstreichungen während eines Jahres summiert denken. Dabei gibt der Dampfstrom in Form des Regens zunächst viel *mehr* Wasser ab, als im Abfluß zum Vorschein kommt; aber die Mehrabgabe wird ihm durch die Verdunstung zurückgegeben. Die Summe des Abflusses ΣA wird daher (s. Fig. 1 linke Hälfte) gegen das Innere des Landes allmählich wachsen; sie wird durch einen von links nach rechts breiter werdenden Keil dargestellt. Ähnlich wie der Abfluß bildet auch die Verdunstungssumme ΣV einen nach rechts ausladenden Keil, da immer neue Teile der Zufuhr in Landesverdunstung umgebildet werden. Der Abflußkeil und der Verdunstungskeil bilden zusammen den Niederschlagskeil ΣN, der das Anwachsen der Niederschlagssumme über dem Lande zum Ausdruck bringt. Abfluß- und Verdunstungskeil sind voneinander durch die *Wasserdampfverfrachtungslinie* getrennt, die sich nach rechts senkt, also den Verlust zum Ausdruck bringt, den der Dampftransport über dem Lande erleidet. Dabei wird die ganze Zufuhr Z vom Meere her allmählich in Landesverdunstung verwandelt (der Buchstabe Z ersetzt das nicht mehr sachgemäße M, d. h. den Anfangsbuchstaben der „Meereszufuhr"). Sinkt die relative Feuchtigkeit unter einen gewissen Wert, der etwa bei 50% liegt, dann ist der Dampfstrom nicht mehr fähig, Abfluß zu erzeugen; die Wasserdampfverfrachtungslinie muß dann allmählich in die Horizontale umbiegen, und der Verdunstungskeil muß zu einem

[1]) MEINARDUS, Meteor. Z. 1911, 317; 1934, 350.
[2]) WUNDT, l. c. 1938, 67.

waagerechten Parallelenpaar werden, da $N = V$ geworden ist. An der (allmählich, nicht plötzlich einsetzenden) Umbiegstelle befindet sich die Trockengrenze. Was noch an Wasserdampf vorhanden ist, wird auf dem weiteren Weg immer neu kondensiert und wieder verdampft, ohne daß sich die Gesamtmenge ändert; diese Menge wird schließlich auch wieder aufs Meer hinausgeführt. Die Summe des aus dem Lande entweichenden Dampfes ΣE ist also im wesentlichen gleich ΣV; die alte Theorie hatte diese Menge irrtümlicherweise

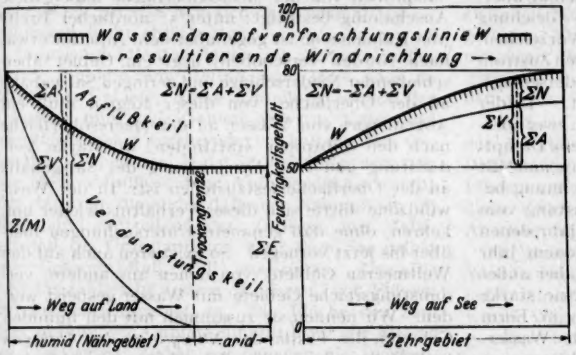

Fig. 1. Durchschnittsverlauf der Wasserdampfverfrachtung über dem Festland und über dem Meer.

zu Null angenommen, da sie auf Grund ihrer Vorstellung von der inneren Zirkulation ein Versacken der Luftströmungen gegen das Innere der Festländer voraussetzte und die sommerliche Steigerung dort als immer erneute Verdunstung *derselben* Wassermassen deutete. — Auch nach der geänderten Anschauung wird nicht in Abrede gestellt, daß eine Steigerung des Niederschlags durch wiederholte Verdunstung unter besonderen Umständen möglich ist, z. B. bei örtlichen Wärmegewittern; aber sie tritt gegenüber der Regensteigerung durch Heranführung feuchter Luftmassen *von außenher* ganz zurück.

Neue Ergebnisse zur Wasserdampfverfrachtung zwischen Land und Meer haben auch die Arbeiten von ALBRECHT[1]) gebracht. Der Wasseraustausch wird hier in den viel weiteren Rahmen des allgemeinen *Wärmehaushalts* hineingestellt; ALBRECHT hat sich vor allem durch Verbesserung der Geräte zur Bestimmung der Wärmebilanzen große Verdienste erworben. Vom geographisch-klimatischen Standpunkt aus ist allerdings zu fragen, ob die Wärme- und damit auch die Wasserbilanz größerer Räume durch Beobachtungsergebnisse an *einzelnen* Orten genügend erfaßt werden kann; beim Wasser müssen jedenfalls Summenberechnungen auf Grund von Niederschlagskarten, Abflußmessungen für größere Gebiete u. ä. zu den örtlichen Messungen hinzutreten. Besonders trifft dies für die Verdunstung zu, die mit ständig wechselnden Bedingungen zu tun hat. Aber es ist ein großer Fortschritt, daß in die Forschungen ALBRECHTS auch der jährliche Gang der Elemente miteinbezogen und für eine Reihe von Punkten auf der Erde annähernd festgestellt worden ist. U. a. hat sich die überraschende Tatsache ergeben, daß die Verdunstung an der englischen Westküste (Scilly-Inseln) im Winter stärker ist als im Sommer. Dies kommt daher, daß dort im Winter stärkere Winde herrschen und ein relativ warmes Meer unter einer kühlen Lufthaut liegt. Dadurch erhält die Steigerung des Regenfalls an unseren Küsten *im Winter* eine neue Beleuchtung.

Die Schätzungen für Landwege, Zahl der Überstreichungen, Umsatzzahlen usw. sind, wie schon wiederholt betont, nur als Durchschnittswerte für die ganze Erde und für einen planetarischen Austausch aufzufassen, während der Vorgang im einzelnen auf recht verschiedene Art vor sich geht. Den Prozeß der allmählichen Entfeuchtung und den Übergang von der humiden in die aride Zone finden wir in der Westwindzone in Europa und Asien, während Nordamerika infolge der Regenabschirmung durch das Felsengebirge und des Eindringens des Sommermonsuns in das Mississippibecken ein wesentlich anderes Bild bietet. Auch in Europa wird der Vorgang durch die weit vorspringenden Binnenmeere stark kompliziert. Neben den Atlantik treten in Osteuropa das Mittelländische und das Schwarze Meer als Wasserversorger; auch der Kaspisee spielt bei der etappenweisen Verfrachtung des Wasserdampfs nach dem Inneren Asiens noch eine erhebliche Rolle. — Bei den Passaten, die Südamerika und Afrika von Osten her mit Feuchtigkeit versorgen, ist die Merkwürdigkeit aufzuklären, daß die Westteile dieser beiden Erdteile regenreicher sind als die Ostteile. Dies erklärt sich, wie a. a. O. näher ausgeführt (WUNDT, l. c. 1938, S. 32), dadurch, daß sich über dem Lande sowohl nördlich als südlich des Äquators eine Wärmezyklone bildet; diese bedingen infolge der Ablenkung der Winde durch die Erddrehung eine *Konvergenzlinie* längs des Äquators *im Westen* der Kontinente und stärken dort die aufsteigende Komponente der Luftströmungen. — Besonders hervorzuheben ist der Anteil, den *Gebirge* quer zur herrschenden Windrichtung an der Entfeuchtung haben. Die Rolle des Felsengebirges wurde schon angedeutet, und ähnlich verhalten sich die chilenischen Anden, bei denen der überaus regenreichen Westküste auf der Leeseite (in Patagonien) eine Steppe gegenübersteht. Der indische Monsun könnte als Regenbringer viel weiter ins Innere Asiens vordringen, wenn ihn nicht die südlichen Randgebirge seines Wasser-

[1]) ALBRECHT, Meteor. Z. 1943, 43.

gehalts großenteils beraubten. — Ferner müssen wir die Wasserdampfverfrachtung *auf dem Meere* selbst einer Betrachtung unterziehen (Fig. 1 rechte Hälfte). Sie vollzieht sich im Gegensatz zum Lande im Sinne einer allmählichen *Anfeuchtung*. Dies läßt sich bei den Passaten gut verfolgen[1]). Die im Hochdruckgebiet der Subtropen herabsteigende trockene Luft nimmt mit den Passaten den Weg zum Äquator und saugt dabei große Feuchtigkeitsmengen auf, die sich im Kalmengebiet wieder entladen. Weil die Verdunstung im Subtropengebiet — und auf dem Meere als Ganzes — den Niederschlag überwiegt, erhält die für das Land gültige Gleichung $\Sigma N = \Sigma A + \Sigma V$ bei ΣA ein negatives Vorzeichen, d. h. das Zuviel an Verdunstung muß durch Zustrom von den Festlandsflüssen und von niederschlagsreicheren Meeresteilen her ersetzt werden. — Da der Passat durch eine Temperaturinversion in zwei übereinanderliegende Teile zerfällt, kommt jene Dampfanreicherung nur der *unteren* Hälfte zugute und läßt sich daher durch Beobachtung und Rechnung bestimmen. Es ergibt sich eine Verdunstung vom Meere in der Größenordnung von 130 cm/Jahr, denen im Kalmengebiet Regenhöhen von rund 200 cm/Jahr gegenüberstehen. Der Äquator erhält daher außer der stärksten Bestrahlung auch noch eine starke Energiezufuhr von Norden und Süden in Form der latenten Wärme des zugeführten Wasserdampfs. — Suchen wir endlich nach Gebieten, wo in der vorherrschenden Windrichtung weder eine Anreicherung noch eine Entfeuchtung stattfindet, so finden wir diesen Fall in der polarwärts gelegenen Hälfte der Westwindzone auf der Südhalbkugel verwirklicht. Hier wehen die Winde im wesentlichen das ganze Jahr in derselben Richtung und immer über Wasserflächen; dies muß einen Gleichgewichtszustand hervorrufen, der zeitlich und örtlich nur ein geringes Schwanken zwischen überwiegender Kondensation und Verdunstung zuläßt. — Die Rolle des Meeres als Feuchtigkeits- und Regenspender scheint an den Stellen unterbrochen zu sein, wo Küstenwüsten bis an den Rand des Meeres herantreten; wir finden solche im nördlichen Chile, in Südwestafrika und an anderen Stellen der Erde. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt darin, daß zur Auslösung von Regen immer eine gewisse Instabilität der Atmosphäre, d. h. ein Mindestmaß an Temperaturgefälle in vertikaler Richtung vorausgesetzt werden muß. An den genannten Küsten wird aber die unterste Luftschicht durch kühle Meeresströmungen auf relativ niedriger Temperatur gehalten; die dadurch eintretende stabile Schichtung erlaubt keine aufsteigende Luftbewegung und damit auch keine Regenbildung. Hier haben wir also das Gegenbeispiel zur englischen Küste, wo, wie oben erwähnt, ein warmes Meer unter einer kühlen Luftschicht im Winter erheblich zur Verdunstung und zur Steigerung des Regenfalls beiträgt.

Der Begriff der humiden und ariden Gebiete kann auf Grund der vorstehenden Überlegungen auch auf die Ozeane ausgedehnt werden. Hier wie auf dem Festland gibt es, wenn wir vom Durchschnitt absehen, Regionen, wo sich die Luftströmungen allmählich mit Wasserdampf anreichern, und andere, wo der Dampfgehalt in der herrschenden Windrichtung allmählich abnimmt. Zur Abgrenzung dieser Gebiete auf den Meeren ist in den Untersuchungen von WÜST[1]) eine Methode gezeigt worden. In verdunstungsreichen Meeren muß sich der Salzgehalt an der Oberfläche erhöhen, in niederschlagsreichen Meeren muß er fallen. Die Salzproben von der Meeresoberfläche haben diese Anschauung bestätigt: unter 5° nördlicher Breite (die Kalmenzone ist gegenüber dem Äquator etwas nach Norden verschoben) liegt ein Gebiet überschießender Niederschläge und geringen Salzgehalts an der Oberfläche; von dieser Region muß ein Abtransport von Wasser an der Meeresoberfläche nach den Subtropen stattfinden, wo starke Verdunstung und eine Anreicherung des Salzgehalts an der Oberfläche festzustellen ist. In der Westwindzone dürfte sich dieses Verhältnis wieder umkehren, ohne daß genauere Untersuchungen hierüber bis jetzt vorliegen. So existieren auch auf den Weltmeeren Gebiete, von denen aus andere, verdunstungsreiche Gebiete mit Wasser gespeist werden. Wir nennen sie zusammen mit den humiden Gebieten des Festlandes *Nährgebiete des Abflusses* und stellen ihnen die *Zehrgebiete* des Abflusses gegenüber, in denen die Verdunstung den Niederschlag überwiegt. Diese Nährgebiete sind zugleich *Schwundgebiete* des Wasserdampfes, und die Zehrgebiete sind für den Wasserdampf die *Quellgebiete*. — Im ganzen genommen ist das Festland ein Nährgebiet, das Meer ein Zehrgebiet, vom Standpunkte des Abflusses betrachtet. — Die ariden Gebiete des Festlandes, die wir in die Zehrgebiete mit einbeziehen, erhalten dadurch eine Begriffserweiterung: sie sind nicht nur abflußlos, sondern sie können auch landfremden Zufluß aufzehren. Fälle dieser Art sind nicht selten: Der Nil, der Oranje, der Euphrat erhalten in ihrem Unterlauf nicht bloß keinen Zuwachs an Wasserführung, sondern nehmen dauernd an Wasserführung ab. Nehmen wir ferner das Beispiel des Kaspisees! Die Gebiete der Wolga, des Ural usw. sind in ihren oberen Teilen humid oder Nährgebiete des Abflusses. Aber mit dem Eintritt in die Steppenzone tritt zunächst ein Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Verdunstung ein, das nach Überschreitung der Trockengrenze in eine Aufzehrung der zuströmenden Wassermassen übergeht. Immerhin fließen noch bedeutende Wassermassen in das Becken des Kaspisees, werden aber in diesem *extremen* Zehrgebiet völlig verdunstet. Auch das Mittelländische Meer stellt, als Ganzes betrachtet, einen Teil des großen Zehrgebietes dar, das sich in den subtropischen Hochdruckgürteln rund um die Erde herumzieht: Messungen an der Straße von Gibraltar haben ergeben, daß der durch die

[1]) WUNDT, Ann. Hydrogr. (Berl.) 1939, 74.

[1]) WÜST, Länderkundl. Forsch. Festschrift N. KREBS 1936, 347.

Meerenge eintretende Oberstrom wesentlich stärker ist als der Unterstrom, der die stark salzhaltigen Wassermassen wieder in den Atlantik hinausträgt. Gewisse Teilgebiete des Mittelmeers, so das Schwarze Meer, stellen aber infolge starken Süßwasserzuflusses (also zusammen mit ihrem Einzugsgebiet betrachtet) Nährgebiete des Abflusses dar; die im Oberstrom des Bosporus ausströmende Menge ist größer als die im Unterstrom zurückkehrende Wassermasse. Auch bei der Ostsee ist in der Gesamtbilanz (einschl. Zuflußgebiet) der Abfluß überwiegend — ob dies für die Meeresfläche *allein* zutrifft, läßt sich ohne weitere Untersuchungen nicht entscheiden.

In unseren Atlanten finden sich vielfach Karten für die Gebiete mit *Abfluß zum Meer* und die *abflußlosen* Gebiete. Diese Einteilung ist von der in *humide* und *aride* Gebiete bzw. in *Nähr-* und *Zehrgebiete* scharf auseinander zu halten. Das Gebiet des Kaspisees z. B. ist im ganzen genommen zum Meer abflußlos; diese Abflußlosigkeit kommt aber dadurch zustande, daß sich Nährgebiete im Ober- und Mittellauf der Zuflüsse mit Zehrgebieten im Unterlauf und über dem See selbst zum Gesamtabfluß Null *ausgleichen*. Dasselbe trifft für zahlreiche andere „Endseen" von Flüssen und ihr Einzugsgebiet zu. Die Fläche der zum Meer abflußlosen Gebiete umfaßt etwa *ein Fünftel* des Festlandes. Ziehen wir dagegen die Trockengrenze, wie dies von JAEGER[1]) für die meisten Teile der Erde durchgeführt worden ist, dann decken sich die ariden Gebiete nur teilweise mit den abflußlosen Gebieten: Von den Zuflüssen des Kaspisees fällt der Oberlauf und Mittellauf weg, weil er ja tatsächlich Abfluß erzeugt, und dasselbe trifft für die Zubringer des Aralsees, des Tschad und aller anderen abflußlosen Seen zu. Verlieren wir also bei der Berechnung der ariden Gebiete einen großen Teil der in den Atlanten dargestellten abflußlosen Gebiete, so kommt auf der anderen Seite sehr viel neues Gebiet hinzu: es ist der Mittel- und Unterlauf vieler Flüsse, die hier zwar Einbuße in ihrer Wasserführung erleiden, aber immerhin noch das Meer erreichen. Dazu gehören z. B. die unteren Gebietsteile des Nil, des Oranje, des Euphrat, des Colorado und weite Flächen im Mississippi-Missourigebiet. Schätzt man auf diese Art die Zehrgebiete des Festlandes auf der Erde, so zeigt sich, daß sie insgesamt eine größere Fläche umfassen als die zum Meer abflußlosen Gebiete: sie nehmen über *ein Drittel* der festen Erdoberfläche ein. Allerdings ist zu beachten, daß diese Schätzung nur in sehr roher Weise durchgeführt werden kann. Die Trockengrenze kann nicht scharf gezogen werden, da sich schwacher unterirdischer Abfluß neben Oberflächentrockenheit bis weit in die Wüsten hinaus findet. Ferner gibt es weite Gebiete auf der Erde, die zwar zu den Nährgebieten zählen, aber so geringe Umsätze an Niederschlag, Abfluß und Verdunstung aufweisen, daß sie den ariden Gebieten schon recht nahestehen. Hierzu zählen z. B. weite Flächen in der Antarktis. Hier ist es weniger ein Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Verdunstung, die den geringen Abtransport von Eis veranlaßt, als die niedrigen Beträge des Schneefalls und der Verdunstung, die selbst eine Folge der dort herrschenden tiefen Temperaturen sind.

Wenden wir uns zum Schluß noch einmal zu der Vorstellung von dem Tropfen, der in den Wolken vom Meer zum Lande wandert und in den Flüssen zum Meere zurückkehrt! Wie können wir diese Vorstellung auf Grund der neugewonnenen Anschauung verbessern?

In erster Linie zerfällt der Tropfen auf seiner Wanderung in Millionen kleinster Teilchen, deren jedes seinen *eigenen* Weg einschlägt. Aber wenn wir die Wege dieser Millionen im Sinne von Massengesetzen betrachten, lassen sich doch einige bevorzugte Bahnen unterscheiden. Der Großteil der Wasserelemente folgt den allgemeinen Windströmungen und legt dabei im Laufe des Jahres ein Mehrfaches des Erdumfanges zurück; dabei kommt dieser Teil immer von neuem mit dem Meer *und* dem Festland in Berührung. Während der Wanderung findet eine fortwährende Umbildung des Dampfstromes statt: ein Teil davon fällt über dem Lande, aber mehr noch über dem Meer als Regen herab, wird jedoch dem Dampfstrom durch die Verdunstung *kurzfristig* wieder zurückgegeben. Immerhin bleiben gewisse Reste am Erdboden hängen und entziehen sich der Neuverdampfung; diese sammeln sich in den Flüssen und summieren sich im Laufe des Jahres zu dem, was wir Abfluß vom Lande nennen. — So zieht ein ständiger Strom von verdampftem Wasser jahraus, jahrein um die Erde herum, wobei er das eine Mal Wasser ausscheidet, das andere Mal sich durch Verdunstung wieder ergänzt. Und innerhalb dieses großen Geschehens können wir als besonders charakteristisch auch das Tröpfchen herausgreifen, das vom Meer über die Wolken zum Lande wandert und in den Flüssen zum Meere zurückkehrt.

[1]) JAEGER, Petermanns Geogr. Mitt. 1935; 1938; 1939; 1940 — Z. Gesellschaft Erdkde (Berl.) 1935.

Über eine neue Methode zur Messung relativer Häufigkeiten von Isotopen.

Die Isotopenverteilung und das Atomgewicht von Hafnium[1]).

Von J. MATTAUCH und H. EWALD, Berlin-Dahlem.

Die Kenntnis der stabilen Isotope und ihrer massenspektrographisch gemessenen Anteile, mit denen sie in den natürlichen Isotopengemischen — den Elementen — vorkommen, ist der Ausgangspunkt für die Deutung vieler kernphysikalischer Versuche (Kernreaktionen, HFS-Messungen usw.); sie vermittelt außer-

[1]) Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

dem die Bestimmung des chemischen Atomgewichtes auf einem unabhängigen, physikalischen Wege. Neuerdings werden ferner Routinemessungen an Isotopengemischen, die künstlich im Laboratorium oder durch die Natur selbst verändert wurden, wichtig; z. B. bei biologischen Indikatorversuchen mit den seltenen stabilen Isotopen der lebenswichtigen Elemente (C, N, O) oder bei den für geologische Altersbestimmungen notwendigen Untersuchungen radiogener Endprodukte (Pb, Sr).

Das Verhältnis der Anteile zweier Isotope wurde bisher entweder durch elektrometrische Messung der Ionenströme bestimmt, indem das Massenspektrum durch Veränderung einer der beiden Feldstärken am Ausgangsschlitz des Apparates vorbeigeführt wird, oder durch Auswertung des photographisch aufgenommenen Spektrums mit Hilfe des Reziprozitätsgesetzes, wozu in der Regel eine Reihe von Vergleichsaufnahmen verschiedener Exposition notwendig ist. Beide Methoden haben die Konstanz der Ionenquelle während der Versuchsdauer zur Voraussetzung, deren Erfüllung sich bei der elektrometrischen Methode leichter kontrollieren läßt; die photometrische Methode setzt ferner voraus, daß die Schwärzung nur von dem Produkt Intensität mal Expositionszeit (Reziprozitätsgesetz) abhängen soll, was nach neueren Erfahrungen nicht für alle Plattensorten gilt (1). Die erste Methode als die direktere liefert daher verläßlichere und genauere Resultate; doch hat die zweite viele Vorteile, wie leichtere Handhabung, größere Empfindlichkeit usw., und sie wird aus apparativen Gründen bei Massenspektrographen großen Auflösungsvermögens bisher ausschließlich verwendet.

Die Vorteile beider Methoden lassen sich aber in einer verbesserten photometrischen Methode vereinen, ohne daß man die erwähnten Nachteile und Voraussetzungen in Kauf zu nehmen braucht, wenn man zugleich mit dem zu untersuchenden Element das Massenspektrum eines passend gewählten Eichelementes aufnimmt, mit dessen Hilfe man sich für jede einzelne Aufnahme gesondert eine „Schwärzungskurve" herstellt (s. Fig. 1). Als Eichelement wählt man zweckmäßigerweise eines mit nicht zu wenig Isotopen, deren relative Häufigkeiten von anderer Seite zuverlässig elektrometrisch gemessen sein müssen und möglichst gleichmäßig auf der ganzen Kurve verteilte Punkte liefern sollen (nicht ausgefüllte Kreise und ausgezogene Ordinaten der Fig. 1). Als Maß der „Schwärzung" wurde dazu einfach die Spitzenhöhe des Photometerausschlages über dem Schleierwert, also die Differenz der Elektrometerausschläge $I_u - I$ verwendet. Als Anhaltspunkt für den Verlauf der Kurve bei starken Schwärzungen (gestrichelter Teil in Fig. 1) kann die Nullinie des Photometers von Wert sein. Mit den Spitzenhöhen der Linien des zu untersuchenden Elementes — hier des Hafniums[1]), das auf den meisten Aufnahmen sowohl einfach wie doppelt geladen auftrat — braucht man nur in die Schwärzungskurve jeder Aufnahme hineinzugehen (Kreuze und strichpunktierte bzw. gestrichelte Ordinaten der Fig. 1), um auf der Abszisse direkt die relativen Häufigkeiten ablesen zu können. Das Verhältnis zweier (am besten benachbarter) Ablesewerte liefert jeweils eines der gesuchten „Linienverhältnisse", wobei noch mit geringfügigen Korrektionen auf die Änderung der Linienbreite entlang der Platte und evtl. auf verschiedenen Untergrundschleier bei den beiden Liniengruppen des Eichelementes und des zu untersuchenden Elementes Rücksicht zu nehmen ist[2]). Auch auf Überlagerung durch evtl. Störlinien ist zu achten. Wie man z. B. den Betrag einer evtl. Hydridbildung (2,7% im Beispiel der Fig. 1) aus dem ersten, unverfälschten Stück der Eichkurve entnimmt, ist in Fig. 1 angedeutet (ausgefüllter Kreis und punktierte Ordinaten); die anzusetzende „relative Häufigkeit" einer durch Hydridbildung verfälschten Isotopenlinie des Eichelementes ist in diesem Beispiel um den 0,027 fachen Betrag der relativen Häufigkeit des um eine Masseneinheit leichteren Isotops zu vermehren.

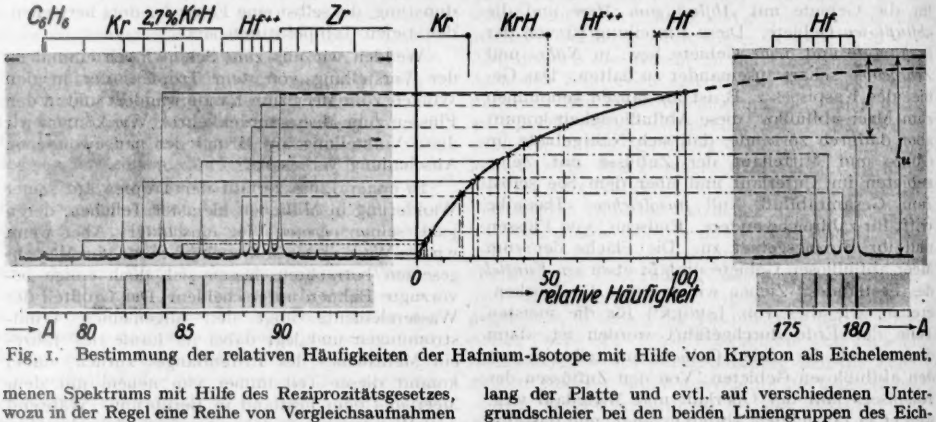

Fig. 1. Bestimmung der relativen Häufigkeiten der Hafnium-Isotope mit Hilfe von Krypton als Eichelement.

Man wird die Linienintensitäten der beiden Elemente so aufeinander abstimmen, daß die Intensitäten der zu bestimmenden Liniengruppe in den vom Eichelement umspannten Bereich der Schwärzungskurve hineinfallen. Gelingt das für die 5 häufigen Hf-Isotope vollständig, dann liefert jede einzelne Aufnahme je 2 Einzelwerte (je einen für die einfach und für die doppelt geladenen Ionen) der zugehörigen 4 Linienverhältnisse. *Weder die Expositionszeit noch die Konstanz der Ionenemission wird dabei verwendet, so daß die beiden eingangs genannten Voraussetzungen sowie evtl. Vergleichsaufnahmen entfallen.* Das ermöglicht

[1]) Herrn Prof. G. v. HEVESY möchten wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung eines Hafniumpräparates bestens danken.

[2]) Wegen dieser und weiterer Einzelheiten siehe die demnächst in der Z. Physik erscheinende ausführliche Arbeit.

die Verwendung der DEMPSTERschen Funkenröhre (2), die bei kleinem Substanzverbrauch eine ergiebige und bequeme, wenn auch nicht sehr konstante Ionenquelle darstellt. Während die meisten Aufnahmen mit HfO_2 in einer Bohrung der einen Elektrode gemacht wurden, erwies sich für das seltene Hf-Isotop Hf-Metallpulver, zu Pillen gepreßt, als geeignetste Elektrode.

Wir machen aber, besonders wenn wir für unsere Methode eine allgemeinere Verwendungsmöglichkeit beanspruchen, die Voraussetzung, daß die photographische Wirkung (Eindringtiefe in die lichtempfindliche Schicht) unabhängig ist von der Art der Ionen, wenigstens im Bereich der mittelschweren und schweren Elemente; die diesbezüglichen Angaben in der Literatur für verschiedene Plattensorten sind widersprechend (3). Um die Gültigkeit dieser Voraussetzung für die von uns verwendeten Platten „Schumann Hart" der Agfa[1]) zu überprüfen, wurde das Hf-Spektrum der Reihe nach mit 5 verschiedenen Eichelementen, nämlich Os, Kr, Xe, Zn und Hg aufgenommen. Für die Endergebnisse (1. Zeile von Tabelle 1) standen so für jedes Linienverhältnis n Einzelmessungen zur Verfügung; diese wurden für die 4 letzten Verhältnisse in $m = 6-7$ Gruppen unterteilt, geordnet nach den Eichelementen und, wo die Anzahl der Beobachtungen es zuließ, auch nach den Ionisationsstufen des Hf. Die 4 Sätze von je 6—7 Gruppenmitteln (aus durchschnittlich 8—9 Einzelbeobachtungen) liefern ein Musterbeispiel für die Anwendung einer in der Ausgleichsrechnung bekannten Methode zur Untersuchung auf das Vorhandensein von groben oder von systematischen Fehlern (4), die in neuerer Zeit vielfach, besonders von amerikanischen Forschern (5), mit Erfolg zur Untersuchung der Verträglichkeit von in den verschiedensten Laboratorien gemachten Präzisionsmessungen, z. B. der atomaren Konstanten, verwendet wurde. Danach soll der Fehler einer Beobachtung *vor* und *nach* der Ausgleichung (ϱ und $\bar{\varrho}$) miteinander übereinstimmen, und zwar ist der wahrscheinliche Fehler für die Abweichung von $\bar{\varrho}/\varrho$ vom theoretischen Wert 1 näherungsweise gegeben durch $\pm\, 0{,}6745/\sqrt{2\,(m-1)}$. Gerade wie zu erwarten, fallen von den 4 vorliegenden Abweichungen 2 in das wahrscheinliche Fehlerintervall, das in unserem Falle (mit $m = 6-7$) rund $\pm\, 0{,}2$ beträgt, während die beiden anderen nicht weit außerhalb liegen; die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der beiden letzteren errechnet sich zu 1/2,8 bzw. 1/9,6, d. h. diese Abweichungen sollen in 3 bzw. 10 Fällen mindestens einmal vorkommen. Bei einer Statistik von nur 4 ist sicher keine bessere Übereinstimmung zu erwarten, woraus wir schließen, daß unsere Voraussetzung erfüllt ist, d. h. daß die photographische Wirkung nicht in systematischer Weise von der Ionenart abhängt.

[1]) Herrn Prof. J. EGGERT und den sonst daran beteiligten Herren der Filmfabrik Wolfen der I.G. danken wir für ihr verständnisvolles Entgegenkommen bei der zur Schaffung dieser Platten nötigen Entwicklungsarbeit.

Es ist noch zu erwähnen, daß diese Übereinstimmung erst erreicht wurde nach Ausschaltung eines offensichtlich herausfallenden Gruppenmittels (nämlich des Vergleichs Xe gegen Hf^{++} beim Linienverhältnis $^{178}Hf/^{177}Hf$), dessen Unterschied gegenüber dem Endmittel das 15fache des wahrscheinlichen Fehlers betrug. Einen Grund für diesen „groben" Fehler können wir nicht angeben, doch wäre bei Einbeziehung dieses Wertes der Unterschied von $\bar{\varrho}/\varrho$ gegen 1 so groß, daß nicht einmal eine Chance in einer Billion für sein Auftreten gegeben wäre.

Um ganz sicher zu gehen, wurde ferner von jedem Eichelement je eine Aufnahme mit Hf^{+} und Hf^{++} nochmals mit besonderer Vorsicht photometriert, wobei darauf geachtet wurde, daß bei diesen Stichproben I_u (s. Fig. 1) stets annähernd den gleichen Wert hatte. Für die graphische Auswertung wurde diesmal $(I_u - I)/I_u$ benutzt. Im Mittel gaben die je 10 Einzelwerte (2. Zeile von Tabelle 1) glänzende Übereinstimmung mit den Endergebnissen.

Tabelle 1.

	$^{176}Hf : ^{174}Hf$	n	$^{178}Hf : ^{176}Hf$	n	$^{177}Hf : ^{176}Hf$	n	$^{179}Hf : ^{177}Hf$	n	$^{180}Hf : ^{178}Hf$	n
Endergebnisse . . .	29,7±1,3	23	2,614±0,054	57	1,334±0,007	64	1,467±0,006	50	1,296±0,007	55
2mal 5 Stichproben .	—	—	2,58 ±0,05	10	1,34 ±0,02	10	1,46 ±0,02	10	1,29 ±0,02	10
Hf aus Thortveitit .	—	—	2,73 ±0,11	11	1,35 ±0,07	11	1,49 ±0,02	11	1,33 ±0,02	6
ASTON (u. DEMPSTER)	(16,7)		3,60		1,05		1,47		1,07	

Schließlich gelangte eine Probe von Hf aus dem seltenen, an Cp verhältnismäßig reichen Mineral Thortveitit zur Untersuchung, da eine geringe Hoffnung bestand, daß sich hier das aus dem natürlichen β-Zerfall des Cp gebildete Hf-Isotop (vermutlich ^{176}Hf) in merkbarer Menge angereichert haben könnte. Das Mineral verdanken wir Herrn Professor V. M. GOLDSCHMIDT, die präparative Herstellung der recht geringen (Hf + Zr)-Menge der Freundlichkeit von Herrn Direktor W. FEIT. Diesmal wurde nur Xe als Eichelement verwendet, und es gelangen genügend viel Aufnahmen, um zu sehen, daß durchwegs wieder innerhalb der Fehlergrenze (3. Zeile von Tabelle 1) Übereinstimmung mit den Endergebnissen erhalten wurde. Die Menge des natürlichen Hf war offenbar zu groß für den Nachweis des radiogenen Hf.

Die letzte Zeile von Tabelle 1 enthält schließlich zum Vergleich die aus den Schätzungen von ASTON (6) und von DEMPSTER (7) berechneten Linienverhältnisse.

Aus den Endergebnissen von Tabelle 1 errechnen sich die mittlere Massenzahl von Hf zu 178,543 ± 0,004 und die prozentuellen Häufigkeiten wie folgt:

Massenzahl . . .	174	176	177	178	179	180
Prozentuelle Häufigkeit . .	0,18	5,30	18,47	27,13	13,85	35,14
Nach ASTON (und DEMPSTER)	(0,3)	5	19	28	18	30

Der wahrscheinliche Fehler unserer Werte beträgt bei dem ersten etwa 5%, bei dem zweiten 2% und bei den 4 letzten durchschnittlich 0,5%; die Genauigkeit unserer Methode ist daher der elektrometrischen ebenbürtig. Schätzt man den Packungsanteil von Hf zu + 0,2, so erhält man für das chemische Atomgewicht 178,50 ± 0,02, wobei hier wie üblich die Unsicherheit recht hoch angegeben ist. Der Wert der Internationalen Tabelle, der auf HÖNIGSCHMID und ZINTL (8) zurückgeht, ist 178,6. Dazu ist zu bemerken, daß die chemischen Analysen der beiden

Autoren genau unseren Wert für das Atomgewicht ergeben würden, wenn man annimmt, daß bei den 2 von ihnen untersuchten Fraktionen der Zr-Gehalt beide Male etwa $^3/_4$ des von ihnen übernommenen röntgenographischen Befundes betragen hätte.

Unsere bewährte Mitarbeiterin Fräulein H. SCHELD hat uns mit großem Geschick und regem Interesse bei der experimentellen Durchführung dieser Arbeit unterstützt.

Literatur.

1. H. LICHTBLAU, Physik. Z. **41**, 82 (1940). — H. LICHTBLAU u. J. MATTAUCH, Z. Physik **117**, 502 (1941). — 2. A. J. DEMPSTER, Proc. amer. philos. Soc. **75**, 755 (1935) — Rev. Sci. Instr. **7**, 46 (1936). — J. MATTAUCH u. H. EWALD, O HAHN u. F. STRASSMANN, Z. Physik **120**, 598 (1943). — 3. F. W. ASTON, Mass-spectra and isotopes, S. 92. London 1933. — H. LICHTBLAU, l. c. — 4. K. MADER, in Handbuch der Physik **3**, Kap. 13, besonders S. 511 ff. Berlin: Springer 1928. — 5. Vor allem R. T. BIRGE, Physic. Rev. **40**, 207 (1932) — Rep. on Progress in Physics **8**, 90 (1941). — 6. F. W. ASTON, Proc. roy. Soc. A **149**, 396 (1935). — 7. A. J. DEMPSTER, Physic. Rev. **55**, 794 (1939). — 8. O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 453 (1925).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Die Systematik der Elektronenhülle der Elemente.

In seiner grundlegenden Arbeit über die Systematik der Elemente[1]) hatte Prof. N. BOHR vermutet, daß in der Nachbarschaft des $_{92}$U eine zweite Gruppe von Elementen mit *f*-Elektronen (5*f*) auftreten müßte, entsprechend der Gruppe der seltenen Erden (4*f*).

Solche Elemente — die Uranide — wurden in den natürlichen Uranmineralien nicht gefunden; erst durch die Untersuchungen von L. MEITNER, O. HAHN, F. STRASSMANN[2]), dann durch die entscheidenden Versuche von MCMILLAN und ABELSON[3]), O. HAHN und F. STRASSMANN[4]) konnten K. STARKE[5]) und Verfasser[6]) das β-strahlende Element 93 und sein Folgeprodukt, das Element 94, einer neuen Gruppe der Uranide (5*f*) zuordnen, welche zwischen der VI-wertigen U-Familie und der VII-wertigen Familie des Re einzuschalten ist.

Die 94 heute bekannten oder vermuteten Elemente ordnen sich, betreffs ihrer Elektronen der äußersten Schalen, zu den folgenden 20 Familien:

2 **s**-Familien	I —II	}	die alten Hauptgruppen
6 **p**-Familien	III —VIII		
10 **d**+**s**-Familien	IX —XVIII		die alten Nebengruppen
2 **f**-Familien	XIX—XX		die neuen *f*-Gruppen

Die untenstehende Tabelle enthält diese 20 Familien; in der linken Ecke haben wir auch die Kernbestandteile, die Protonen **p** und die Neutronen **n** und die α-Zerfallsteilchen eingeschrieben.

Unsere Tabelle stimmt im wesentlichen mit der von BOHR-THOMSEN überein.

Iassy (Rumänien), Universität, den 14. Juli 1943.

C. G. BEDREAG.

[1]) Drei Aufsätze 1922, 133; 1924, 127.
[2]) Z. Physik 106, 249 (1937).
[3]) Physik. Rev. 57, 1185 (1940).
[4]) Naturwiss. 27, 11 (1939); 30, 107 (1942).
[5]) Naturwiss. 30, 256 (1942) — Z. anorg. Chem. 251, 254 (1943).
[6]) Ann. Sci. Univ. Iassy 28, 1 (1942) — C. r. Acad. Sci. Paris 215, 537 (1942) — Bull. Sci. Acad. Roum. 25, 407, 410 (1943) — C. r. Acad. Sci. Bucarest 6, 46, 49, 59 (1942).

Experimentelle Bestimmung einer kritischen Reynoldsschen Zahl bei Anlaufströmung.

In einer theoretischen Untersuchung über Turbulenzentstehung bei Anlaufvorgängen bestimmt H. SCHLICHTING[1]) für die Couette-Strömung, d. i. die lineare Geschwindigkeitsverteilung zwischen zwei parallelen Wänden, von denen die eine ruht und die andere mit konstanter Geschwindigkeit in tangentialer Richtung bewegt wird, eine auf den hydraulischen Durchmesser bezogene kritische REYNOLDSsche Zahl $Re = \frac{U_{max} \cdot 2s}{\nu} = 38600$. Der Untersuchung liegen diejenigen Geschwindigkeitsprofile zugrunde, die

Äußerste Elektronen / Familien	0	1 **s**	2 **s** +	**s** + **d**												+ 1 **p**	2 **p**	3 **p**	4 **p**	5 **p**	6 **p**
				3	3+1—14	4	5	6	6+1—2	7	8	9	10	11	12						
		I	II	IX		X	XI	XII		XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	III	IV	V	VI	VII	VIII
					XIX				XX												
n																					
p **H**																					
α He+	**He**	**Li**	**Be**													**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
	2	3	4													5	6	7	8	9	10
	Ne	**Na**	**Mg**													**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**A**
	10	11	12													13	14	15	16	17	18
	A	**K**	**Ca**	**Sc**		**Ti**	**V**	**Cr**		**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
	18	19	20	21		22	23	24		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	Kr	**Rb**	**Sr**	**Y**		**Zr**	**Nb**	**Mo**		—	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
	36	37	38	39		40	41	42		43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Xe	**Cs**	**Ba**	**La**	**Ce**																
	54	55	56	57	58																
					Cp	**Hf**	**Ta**	**W**		**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	—	**Em**
					71	72	73	74		75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Em	**Ack**	**Ra**	**Ac**		**Th**	**Pa**	**Ur**	**93**												
	86	87	88	89		90	91	92													
									94												

zwischen zwei ebenen, im Abstand s parallel verlaufenden Wänden entstehen, wenn die eine Wand aus der Ruhe heraus plötzlich in tangentialer Richtung mit der konstanten Geschwindigkeit U_{max} bewegt wird (ebenes Problem). Die später ausgebildete lineare Geschwindigkeitsverteilung kann selbst bei noch so großen *Re*-Zahlen nicht mehr zur Turbulenz führen. Aber die dazwischen liegenden Anlaufprofile

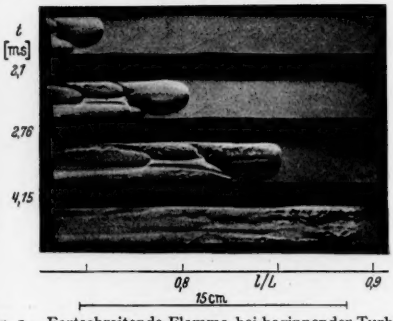

Fig. 1. Fortschreitende Flamme bei beginnender Turbulenz (Zeit zwischen den Einzelbildern in Millisek [ms]).

der Geschwindigkeit haben eine untere Stabilitätsgrenze, die bei der obigen *Re*-Zahl liegt.

Bei Untersuchung von Verbrennungsvorgängen in einem quadratischen Spalt, die ich auf Veranlassung von E. SCHMIDT mit einem für diesen Zweck entwickelten Hochspannungs-

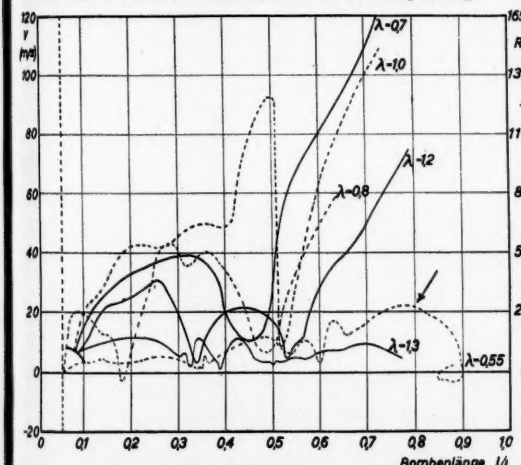

Fig. 2. Flammengeschwindigkeit und *Re*-Zahl verschiedener Gemische über der Bombenlänge.

Hochfrequenz-Kinematographen[2]) durchführte, konnte ich bei den sich ergebenden Anlaufströmungen eine kritische REYNOLDSsche Zahl festellen, die sich mit der von H. SCHLICHTING angegebenen vergleichen läßt.

Der 108 cm lange, auf zwei gegenüberliegenden Seiten zur Durchsicht mit je vier Fenstern versehene Verbrennungskanal von 24 × 24 qmm Querschnitt war bei diesen Versuchen an dem rechten Ende offen, während am linken geschlossenen Ende gezündet wurde. Für mehrere brennbare Gemische aus Propan und Luft wurden für verschiedene Luftverhältnisse von $\lambda = 0{,}55$ — 1,3 Aufnahmen erhalten, von denen ein kleiner Ausschnitt der Verbrennung bei $\lambda = 0{,}55$ in Fig. 1 gezeigt ist. Aus den so erhaltenen Bildern kann man allgemein den Strömungszustand — laminar, anlaufend eenbulent oder ausgebildet turbulent — erkennen. Hier in Fig. 1 sieht man z. B. im zweiten und dritten Teilbild, daß innerhalb der groben Flammenballen vom Rande her normale Rohrturbulenz auftritt.

In Fig. 2 ist die aus den Aufnahmen erhaltene sichtbare Flammengeschwindigkeit v über der dimensionslos gemachten Bombenlänge l/L aufgetragen. Der Strömungszustand vor der Flamme wird durch die Verdrängungsgeschwindigkeit $v_v = (1 - T_1/T_2) \cdot v$ der verbrannten Gase bestimmt[3]), wenn T_1 und T_2 die Temperaturen vor und nach der Verbrennung darstellen (v_v kann bei den vorliegenden Gemischen mit 0,85 der sichtbaren Flammengeschwindigkeit v angenommen werden). Mit der Verdrängungsgeschwindigkeit v_v, dem hydraulischen Durchmesser d_H und mit der kinematischen Zähigkeit ν (bei T_1) wurde eine REYNOLDSsche Zahl $Re = \frac{v_v \cdot d_H}{\nu}$ gebildet, deren Maßzahlen an der rechten Ordinate des Bildes eingetragen sind.

Vergleicht man nun die *Re*-Zahlkurven von Fig. 2 mit den Verbrennungsaufnahmen selbst, so findet man den Umschlag von laminarer in turbulente Strömung an solchen Stellen verzögerter Strömung (Fig. 2), wo $Re \geqq 30500$ ist. Fig. 1 zeigt den Teil der Verbrennung des in Fig. 2 mit einer Pfeilspitze versehenen Kurvenstückes ($\lambda = 0{,}55$), bei dem dieser Fall, nämlich der Beginn normaler Rohrturbulenz innerhalb der groben Flammenballen bei der obigen *Re*-Zahl, gerade eintritt.

Beachtet man, daß bei H. SCHLICHTING U_{max} die Maximalgeschwindigkeit bedeutet im Gegensatz zu der hier benutzten Geschwindigkeit v_v, die um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit schwankt, so scheint damit eine experimentelle Bestätigung der Rechnung von H. SCHLICHTING vorzuliegen.

Braunschweig, den 23. Juli 1943. U. NEUBERT.

[1]) H. SCHLICHTING, Ann. Physik 14, 905—936 (1942).
[2]) U. NEUBERT, Z. techn. Phys. 24, H. 8 (1943).
[3]) H. STEINICKE, Diss. Braunschweig 1942 (D 84).

Über einige aktive Xenon-Isotope.

Bei der Uranspaltung mit vorwiegend langsamen Neutronen entstehen, wie SEGRÉ[1]), GÖTTE[2]) und DODSON[3]) gefunden haben, Xenon-Isotope von 5 Tagen, 10 Minuten und 9,4 Stunden Halbwertszeit, wobei das 5-Tage-Xenon aus dem 20-Stunden-Jod gebildet wird. Die β-Strahlen des 5-Tage-Xenons sind sehr absorbierbar. Durch Bestimmung der Reichweite mit einer Gasabsorptionskammer[4]) wurde die Maximalenergie dieser β-Strahlen zu etwa 0,2—0,3 MeV festgestellt.

Was die beiden anderen Xenon-Isotope anbelangt, so schienen sie beide als Muttersubstanz das 6,6-Stunden-Jod zu besitzen[1, 2]). Es sollte nun festgestellt werden, ob hier ein Fall von Kernisomerie vorliegt. Zunächst wurde durch Abtrennung beider Gase aus dem Jod gefunden, daß das 10-Minuten-Xenon im Verhältnis zum 9,4-Stunden-Xenon nur zu etwa 1 % gebildet wird, wenn man auf Grund der β-Strahlenintensität die Zahl der gebildeten Atome vergleicht. Sodann wurde bei Bestrahlung von Ba mit schnellen Neutronen (n, α-Prozeß) neben den bereits auf diesem Wege gewonnenen Xenon-Isotopen von 9,4 Stunden und 5 Tagen Halbwertszeit[5]) nunmehr auch das 10-Minuten-Isotop nachgewiesen. Alle drei Gase sind auf Grund ihrer Halbwertszeit und ihrer Absorption in Aluminium mit den bei der Uranspaltung entstehenden identisch. Die drei Halbwertszeiten können aber nur zwei Massenzahlen, nämlich 133 und 135 zugeordnet werden. Da die Masse 133 dem 5-Tage-Xenon zukommt[5]), bleibt für das 10-Minuten- und das 9,4-Stunden-Isotop nur die gemeinsame Masse 135 übrig. Es handelt sich also um zwei Isomere.

Da es ein stabiles Cäsium-Isotop der Masse 135 nicht gibt, sollte das beim β-Zerfall der genannten Xenon-Isotope entstehende Cäsium-Isotop selbst noch aktiv sein. Eine Aktivität wurde aber nicht gefunden. Eine Halbwertszeit kleiner als 5 Jahre konnte ausgeschlossen werden.

Bei der Bestimmung der Maximalenergie der β-Strahlen der Xenon-Isotope zeigte das 9,4-Stunden-Isotop eine Maximalenergie von 0,9 MeV. Sie wurde auf Grund von Absorptionsmessungen mit Hilfe der FEATHERschen Formel berechnet. Die Bestimmung der Maximalenergie des 10-

Minuten-Isomers ist wegen der kurzen Halbwertszeit schwierig. Durch viele Messungen wurde jedoch sichergestellt, daß die β-Strahlen eine Reichweite in Aluminium von etwa 700 μ besitzen, was einer Energie von etwa 0,6 MeV entspricht. Beim 10-Minuten-Xenon tritt außerdem eine harte intensive Gammastrahlung auf. Sie hat eine Halbwertsdicke von etwa 6—7 mm Blei, während beim 9,4-Stunden-Isotop nur eine schwache und sehr weiche Gammastrahlung nachzuweisen ist. Die harte Gammastrahlung verschwindet mit einer Halbwertszeit von 10 Minuten vollständig.

Ein eindeutiges Isomerieschema ließe sich nur mit Hilfe von Koinzidenzmessungen und genaueren Energiebestimmungen aufstellen. Wegen der kurzen Halbwertszeit waren solche Messungen mit der zur Verfügung stehenden Neutronenquelle aber nicht durchführbar.

Außer den bei der Bestrahlung von Barium mit schnellen Neutronen durch n, α-Prozeß entstehenden Xenon-Isotopen entsteht, ebenfalls mit schnellen Neutronen, durch einen n, p-Prozeß aus dem Barium ein Cäsium-Isotop von 33 Minuten Halbwertszeit. Sowohl nach seiner Halbwertszeit von 33 Minuten als auch nach der Absorptionskurve seiner β-Strahlen ist dieses mit dem bei der Uranspaltung nachgewiesenen 33-Minuten-Cäsium identisch. Nun hat W. Riezler das 3,8-Minuten-Xenon der Masse 137 zuordnen können[6]). Da dieses Xenon-Isotop[4]) jedoch keinen Folgekörper von 33 Minuten Halbswertzeit besitzt, muß dieses Cäsium-Isotop der Masse 138 zugeordnet werden.

Herrn Dr. A. Flammersfeld danke ich für zahlreiche fördernde Diskussionen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 25. August 1943. W. Seelmann-Eggebert.

[1]) E. Segrè, C. S. Wu, Physic. Rev. **57**, 552 (1940).
[2]) H. Götte, Naturwiss. **28**, 449 (1940).
[3]) R. W. Dodson, R. D. Fowler, Physic. Rev. **57**, 967 (1940).
[4]) W. Seelmann-Eggebert u. H. J. Born, Naturwiss. **31**, 59 (1943).
[5]) C. S. Wu, Physic. Rev. **58**, 926 (1940).
[6]) W. Riezler, Naturwiss. **31**, 326 (1943).

Einige freien Aminosäuren in Lolium perenne.

Während einer Untersuchung über die Änderungen im Nährwert der sog. „Amidfraktion" des Grases haben wir das in dieser Fraktion vorkommende Arginin, Tyrosin und Tryptophan in eiweißfreien Extrakten von Lolium perenne bestimmt.

Das freie Arginin bestimmten wir nach Klein und Tauböck[1]), während bei der Bestimmung des freien Tyrosins und Tryptophans die von Brand und Kassell[2]) für reine Eiweißstoffe beschriebene Methode, nach Entfernung störender Substanzen und nach einigen anderen Abänderungen, gute Resultate ergab.

Auf experimentelle Einzelheiten und Kontrollen hoffen wir an anderer Stelle zurückzukommen. Einige Resultate findet man in folgender Tabelle (Werte in Prozenten der Trockensubstanz).

Schnittdaten	Freier Arginin-N %	Freier Tyrosin-N %	Freier Trypt.-N %	Verhältnis
1. 6. 1942	0,0357	0,0060	0,0049	1:0,17:0,14
29. 6. 1942	0,0214	0,0039	0,0033	1:0,18:0,15
27. 7. 1942	0,0203	0,0034	0,0025	1:0,17:0,12
24. 8. 1942	0,0209	0,0033	0,0032	1:0,16:0,15
21. 9. 1942	0,0261	0,0036	0,0030	1:0,14:0,11

Das Verhältnis (Arginin-N:Tyrosin-N:Tryptophan-N) ändert sich also nicht mit dem Alter des Grases; wohl aber ändern sich die absoluten Mengen.

Auch haben wir von diesen Aminosäuren die totalen vorhandenen Mengen bestimmt. Nach Abziehen erhält man dann Werte für die im Reineiweiß gebunden gewesenen Aminosäuren. Auch hier stellte sich ein konstantes und gleiches Verhältnis heraus (im Mittel 1:0,15:0,13).

Hoogland (Holland), Institut für moderne Tierernährung „de Schothorst", den 26. Juli 1943. Th. J. de Man.

[1]) G. Klein u. K. Tauböck, Biochem. Z. **251**, 10 (1932).
[2]) E. Brand u. B. Kassell, J. of biol. Chem. **131**, 489 (1939).

Ein weiterer dualer Zerfall in der Thoriumreihe.

Wir konnten vor einiger Zeit zeigen[1]), daß bei Radium A eine Abzweigung vorliegt, die offenbar zu dem Element mit der Ordnungszahl 85 führt. Nun wurden entsprechende Versuche mit Thorium-Emanation gemacht. Von einem hochemanierenden Radiothor-Präparat (10 mg) wurde die Emanation abgepumpt und in einem kleinen Volumen konzentriert. Die über 5,8 cm reichenden α-Strahlen wurden in einer Ionisationskammer mittels eines 4stufigen Röhrenelektrometers an einem Schleifenoszillographen beobachtet. Wir fanden sofort nach Einbringen der Emanation eine α-Strahlung von 6,84 cm (15°, 760 mm), die mit einer Halbwertszeit von etwa 54 Sekunden abfiel (Fig. 1), während die Thorium C'-Strahlung langsam in der theoretisch zu erwartenden Weise anstieg. Unter der Voraussetzung, daß es sich hier, analog dem Radium A, um einen β-Zerfall von Thorium A handelt, der zu dem α-strahlenden Isotop 216 des Elementes 85 führt, errechnet sich ein Abzweigungsverhältnis von $1{,}3_5 \cdot 10^{-4}$ gegenüber dem α-Zerfall; dabei wurde auf die Thorium A-Menge aus der Zahl der nach längerer Zeit vorhandenen Thorium C'-Strahlen geschlossen. Dieses Abzweigungsverhältnis ist bedeutend größer als Turner[2]) voraussieht, doch setzt seine Schätzung gleiche Sargent-Kurven mit Mesothor I und Uran X_1 voraus, was offenbar nicht zutrifft. Die β-Halbwertszeit von Thorium A ergibt sich zu 19 min. — Aus der Reichweite der α-Strahlen berechnet man eine Zerfallsenergie von 7,76 MeV. Wenn man dem neuen α-Strahler die Massenzahl 216 (Th A) zuordnet, so gewinnt man einen weiteren Punkt in dem Diagramm, das die Zerfallsenergien als Funktion der Massenzahlen darstellt[3]). Dieser Punkt liegt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserer Deutung, zwischen den Strahlern mit den Ordnungszahlen 84 und 86 sowie auf der Kurve, die einer Neutronen-Protonen-Differenz von 46 entspricht. Mit der Ordnungszahl 87 und der Massenzahl 220 hingegen, wie es einer Abzweigung bei Thorium-Emanation an Stelle von Thorium A entsprechen würde, läßt sich der gefundene Energiewert kaum in Einklang bringen.

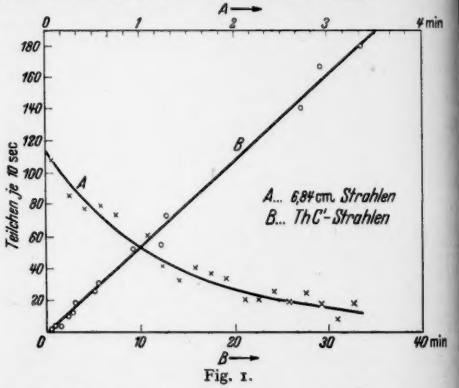

Fig. 1.

Kürzlich hat W. Minder[4]) Versuche zur Abtrennung des Elementes 85 aus dem aktiven Niederschlag der Thorium-Emanation gemacht. Wir haben diese so genau als möglich wiederholt, konnten aber, trotz Verwendung empfindlicherer Nachweismethoden, seine Ergebnisse nicht bestätigen. Auch seine theoretischen Überlegungen erscheinen nach unseren Versuchen unzutreffend.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in der Zeitschrift für Physik.

Herrn Professor O. Erbacher (Berlin-Dahlem) sind wir für die Überlassung des Radiothor-Präparates zu großem Dank verpflichtet.

Wien, Institut für Radiumforschung, den 12. August 1943. Berta Karlik. Traude Bernert.

[1]) B. Karlik, T. Bernert, Naturwiss. **31**, 298 (1943).
[2]) L. A. Turner, Physic. Rev. **57**, 157, 950 (1940).
[3]) J. Schintlmeister, Österr. Chemiker-Ztg **1938**, Nr 17.
[4]) W. Minder, Nature (Lond.) **150**, 767 (1942).

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süffert, Berlin W 9.
Springer-Verlag in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.